Die Krystallformen

der

Chloroplatinate der aliphatischen Amine

mit besonderer

Berücksichtigung ihrer morphotropen Beziehungen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des philosophischen Doktorgrades

der

Hohen philosophischen Fakultät II. Sekt.

der

Kgl. Bayr. Ludwig-Maximilians Universität zu München

vorgelegt von

Alois Ries

aus Zaiertshofen, Kgl. Bez. A. Illertissen

Leipzig

Wilhelm Engelmann

1902.

Die Krystallformen

der

Chloroplatinate der aliphatischen Amine

mit besonderer

Berücksichtigung ihrer morphotropen Beziehungen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des philosophischen Doktorgrades

der

Hohen philosophischen Fakultät II. Sekt.

der

Kgl. Bayr. Ludwig-Maximilians Universität zu München

vorgelegt von

Alois Ries

aus Zaiertshofen, Kgl. Bez. A. Illertissen

Leipzig

Wilhelm Engelmann

1902.

(Sonderabdruck aus »Zeitschrift f. Krystallographie u. Mineralogie«. XXXVI. Bd. 4. Heft.)

Einleitung.

Literatur.

A. Sella, Sulle forme cristalline di alcuni sali derivati dall' ammoniaca. Mem. d. R. Accad. d. sc. di Torino, 1863 (2) **20**, 355—419.

Th. Hiortdahl, Krystallographisch-chemische Untersuchungen. Zeitschr. f. Kr. 1882, **6**, 456 ff. Ref. Zeitschr. f. Kr. **8**, 246 f.

H. Topsøe, Oversigt o. d. k. Dan. Vidensk. Selsk. Forh. 1882, sowie Sitzungsber. d. Wiener Akademie 1876, **73** (II), 87 ff.

J. A. Le Bel, Ueber die Krystallform der Chloroplatinate der Diamine. Compt. rend. 1897, **125**, 351—354. Ref. Zeitschr. f. Kr. **31**, 64.

Von den Chloroplatinaten der aliphatischen Amine ist bis in die letzte Zeit nur die Reihe der primären Amine (Methylamin — Isopropylamin) vollständig krystallographisch beschrieben worden. Eine erschöpfende Durchforschung derjenigen der Di- und Triamine ermöglichte Herr J. A. Le Bel in Paris. Derselbe stellte fast sämmtliche möglichen Di- und Trisubstitutionsproducte her, welche sich durch die Combination von Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl und zum Theil auch von Butyl- und Isobutylradicalen ergeben. Die Chloroplatinate der Diamine sind von ihm selbst krystallographisch untersucht worden. Er hat jedoch nur als Quintessenz dieser Untersuchungen die Axenverhältnisse und specifischen Gewichte dieser Substanzen veröffentlicht (Compt. rend. 1897, **125**, 351—354; ref. Zeitschr. f. Kr. **31**, 64).

Die Bearbeitung der Triaminchloroplatinate, welche J. A. Le Bel darstellte, wurde von Demselben dem Verf. vorliegender Arbeit überlassen. Um die Krystallformen dieser Körper mit denen der Diaminchloroplatinate vergleichen zu können, war es aber nothwendig, dass auch von den letzteren eingehender der Krystallhabitus, Spaltbarkeit etc. constatirt wurden.

Herr J. A. Le Bel hat zu diesem Zwecke in zuvorkommendster Weise seine Notizen, sowie noch vorhandenes Material überlassen. Dafür sei auch an dieser Stelle geziemender Dank ausgesprochen.

Die Chloroplatinate der Monamine sind zwar, wie erwähnt, bereits bis zum Isopropylaminplatinchlorid aufwärts krystallographisch untersucht worden. Ueber die Volumgewichte dieser Körper mit Ausnahme des Aethylaminplatinchlorids lagen aber keine Angaben vor. Auch die Angaben über Cohäsionsverhältnisse, Umwandlung etc. waren nur sehr unvollständig. Da zur Auffindung der gesetzmässigen Beziehungen die Vergleichung der topischen Axenverhältnisse der Glieder dieser und der übrigen Gruppen nothwendig war, so habe ich diese Salze nochmals hergestellt, und hierbei auch theilweise Ergänzungen und Berichtigungen in den krystallographischen Angaben machen können.

Die Behandlung der grossen Gruppe der Amin- und Ammoniumbasen gedenke ich in der Weise vorzunehmen, dass ich zuerst eine eingehende Beschreibung der theils zum ersten Male untersuchten, theils neu überarbeiteten Körper gebe. Bei Beschreibung und Aufzählung derselben folge ich ihrer natürlichen chemischen Ordnung; ich beginne mit den Monaminen und zwar mit Methylaminplatinchlorid, als dem am wenigsten Kohlenstoff enthaltenden Körper; hieran schliessen sich, wie auch später bei den Di- und Triaminen, die Körper mit stetig wachsender Zahl der Kohlenstoffatome.

Von zahlreichen hier behandelten Basen sind auch die Bromoplatinate, sowie analog zusammengesetzte Zinnchloridverbindungeu dargestellt. Die krystallographische Beschreibung derselben erfolgt im unmittelbaren Anschlusse an die des entsprechenden Chloroplatinates.

Im Verlaufe der Untersuchungen ergab sich die Thatsache, dass zahlreiche vom Ammoniumplatinchlorid durch Substitution ihrer Wasserstoffatome durch Alkoholradicale sich ableitende Verbindungen regulär, oder pseudoregulär krystallisiren, aber verschiedene Structur, nämlich oktaëdrische, hexaëdrische und zum Theil auch dodekaëdrische Spaltbarkeit besitzen. Es war darum nothwendig, auch die krystallographischen Verhältnisse ihrer Muttersubstanz, nämlich des Ammoniumplatinchlorids, mit besonderer Berücksichtigung von dessen Structurverhältnissen näher zu untersuchen und zu beschreiben.

Ammoniumplatinchlorid $PtCl_6[NH_4]_2$.

Kubisch. Spec. Gew. 3,065. Topsøe.

Aus heisser wässeriger Lösung erhielt ich durch sehr langsame Abkühlung sehr grosse Krystalle von oktaëdrischem Habitus, an welchen das Hexaëder mit kleinen Flächen entwickelt war. Die Kantenlänge des Oktaëders betrug an grossen Exemplaren 1 cm. Vereinzelt erhielt ich auch Zwillinge nach {111}. Spaltbarkeit sehr vollkommen nach {111}.

Um die Symmetrieverhältnisse festzustellen, wurden die Krystalle mit drei Lösungsmitteln angeätzt: mit Wasser, verdünnter Salzsäure und ver-

Fig. 1.

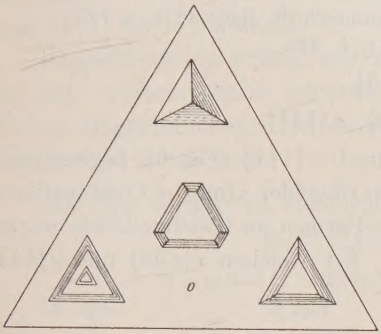
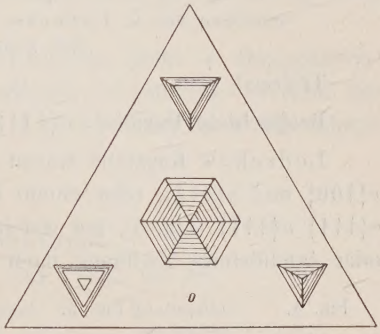
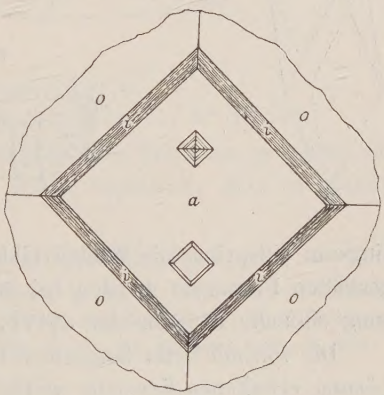


Fig. 2.



dünntem wässerigem Ammoniak. Alle Versuche ergaben das gleiche Resultat. Nach kurzem, etwa 2—5 Minuten währendem Eintauchen in das Lösungsmittel erschienen auf den Hexaëderflächen *a* quadratische Pyramiden, deren Basiskanten diagonal zu den Axen, also parallel den Kanten zwischen Oktaëder und Hexaëder verlaufen (Fig. 3); auf den Oktaëderflächen *o* treten trigonale, bisweilen hexagonale Pyramiden auf, deren Basiskanten denen des Oktaëders parallel sind (Fig. 1 und 2). Nach längerer Einwirkung des Aetzungsmittels tritt zwischen Oktaëder und Hexaëder ein sehr flaches Ikositetraëder *i* auf (Fig. 3).

Fig. 3.



Hiernach scheinen die Krystalle der hexakisoktaëdrischen Klasse des kubischen Krystallsystems anzugehören.

Beim Erhitzen verwandelt sich die hellrothgelbe Farbe der Krystalle in eine dunkelblutrothe, wobei dieselben einfachbrechend bleiben. Es ist sehr wahrscheinlich, dass dieser Farbenumschlag mit dem Auftreten einer zweiten kubischen Modification in Verbindung steht, da auch bei Tetraäthylammoniumplatinchlorid beim Erhitzen die hellgelbe, doppeltbrechende Modification in eine dunkelblutrothe und einfachbrechende übergeht. Versuche, eine sprungweise Aenderung in den physikalischen Eigenschaften bei Abkühlung von 120° C. abwärts, besonders eine Verzögerung der Abkühlung zu constatiren, ergaben mir aber kein Resultat.

Monosubstituirte Chloroplatinate.

Methylaminplatinchlorid $PtCl_6[NH_3.CH_3]_2$.

Spec. Gew. 2,540 Ries.

Gemessen von O. Lüdecke, Habilitationsschrift, Halle 1878, S. 1 ff.

Ref. Zeitschr. f. Kr. **4**, 325.

Trigonal. $\alpha = 79^0\,5\frac{1}{2}'$.

Beobachtete Formen: $c\{111\}$, $r\{100\}$, $s\{11\bar{1}\}$.

Lüdecke's Krystalle waren tafelig nach $c\{111\}$ (Fig. 6), begrenzt von $r\{100\}$ und $s\{11\bar{1}\}$, oder einem regulären Oktaëder ähnliche Combinationen $c\{111\}$ $s\{11\bar{1}\}$ (Fig. 5), bei welchen beide Formen im Gleichgewichte waren, oder tafelförmige Zwillinge nach $c\{111\}$, bei welchen $r\{100\}$ und $s\{11\bar{1}\}$

Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6. Fig. 8.

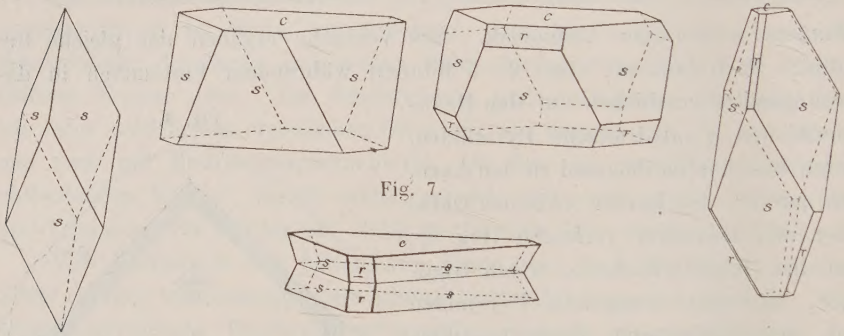


Fig. 7.

ringsum einspringende Winkel bildeten (Fig. 7). An einem aus Coffeïn dargestellten Präparate wurden bei langsamem Verdunsten der wässerigen Lösung einfache Rhomboëder $s\{11\bar{1}\}$ erhalten (Fig. 4).

Die von mir beim langsamen Erkalten einer heiss gesättigten wässerigen Lösung erhaltenen Krystalle waren theils spitz rhomboëdrisch nach $s\{11\bar{1}\}$ mit schmaler Abstumpfung der Polkanten durch $r\{100\}$ (Fig. 8), theils dicke Tafeln nach $c\{111\}$. Da die Flächen sehr gut spiegelten, nahm ich an vier Krystallen Messungen vor.

	Berechnet:	Beob. Ries:	Lüdecke:
$r : r = (100) : (010)$	$= 98^0\,32'$	—	$98^0\,32\frac{1}{3}'$ [1]
$c : s = (111) : (11\bar{1})$	—	$*74^0\,33'$	—
$c : r = (111) : (100)$	61 4 [2]	61 4	60 50 ca.
$s : s = (11\bar{1}) : (1\bar{1}1)$	113 10	113 5	112 56
$r : s = (100) : (11\bar{1})$	56 35	56 32	—

1) l. c. ist irrthümlich $81^0\,27\frac{2}{3}'$ als Normalenwinkel angegeben.

2) Im Referate Zeitschr. f. Kr. **4**, 325 ist fälschlich angegeben: $(0001) : (02\bar{2}1) = 61^0\,4'$ berechnet, statt $(0001) : (10\bar{1}1)$.

Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach $c\{111\}$; nach $\{11\bar{1}\}$ konnte ich bisweilen Trennungsflächen durch Druck mit einem Messer erzeugen; den Winkel zwischen $\{111\}$ und der erzeugten Fläche $\{11\bar{1}\}$ fand ich durch Messung zu $75^0\,20'$; da die Krystalle sehr weich sind, gelingt die Spaltung nach $\{11\bar{1}\}$ nicht jedesmal.

Doppelbrechung kräftig und negativ (Lüdecke giebt + Doppelbrechung an). Pleochroïsmus schwach. c citrongelb, a gelbroth. Wegen der starken Doppelbrechung bleiben Blättchen $\parallel \{111\}$ unter dem Mikroskope auch bei + Nicols hell.

Mit dem vorigen ist isomorph:

Methylaminzinnchlorid.

Hiortdahl, Zeitschr. f. Kr. **6**, 462. $\alpha = 81^0\,35'$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : r = (111) : (100)$	—	$*60^0\ 7'$
$c : s = (111) : (11\bar{1})$	$73^0 58'$	74 10
$r : r = (100) : (001)$	97 20	97 13
$r : s = (100) : (11\bar{1})$	56 20	56 8

Optisch positiv nach Hiortdahl.

Ferner:

Methylaminiridiumchlorid.

Ch. Friedel, Compt. rend. 1885, **100**, 112; Zeitschr. f. Kr. **12**, 638.

Es wurde in dünnen hexagonalen, braunrothen Blättchen erhalten, die aber keine Messungen gestatteten, doch wurde constatirt, dass es optisch einaxig war.

Aethylaminplatinchlorid $PtCl_6[NH_3.C_2H_5]_2$.

Spec. Gew. 2,255 bei 19° C. (Clarke, Ann. Chem. u. Ph. **2**, 175; Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 1399), 2,275 bei 18° C. Ries. Beschrieben von Schabus, Ann. Chem. u. Ph. **93**, 272, und Topsøe, Wiener Akad. **73**, II, 98, ref. Zeitschr. f. Kr. **8**, 262.

Ditrigonal skalenoëdrisch. $\alpha = 90^0\,53'$.

Fig. 9.

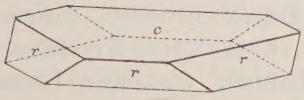


Fig. 10.

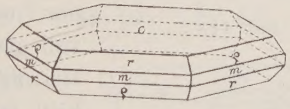


Fig. 11.

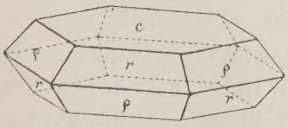


Fig. 12.

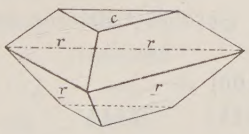
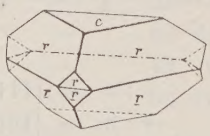


Fig. 13.



Beobachtete Formen: $c\{111\}$, $r\{100\}$, $m\{2\bar{1}\bar{1}\}$, $\varrho\{22\bar{1}\}$. Nach Topsøe in der Regel dünne Tafeln nach c mit r als Randflächen (Fig. 9), sehr

häufig sechsseitige Tafeln nach c mit r, m und ϱ (Fig. 10), oder Tafeln nach c mit r und ϱ (Fig. 11). Aus heisser wässeriger Lösung erhielt ich theils dreiseitige Tafeln nach c mit r, theils Tafeln nach c mit m und r. Zwillinge nach $c\{111\}$ nicht selten (Fig. 12 und 13).

	Berechnet:	Beob. Topsøe:	Schabus:
$c : r = (111) : (100) =$	—	*54° 6′	54°6′
$c : m = (111) : (2\bar{1}\bar{1})$	90° 0′	90 3	—
$m : r = (2\bar{1}\bar{1}) : (100)$	35 54	35 56½	—
$r : \varrho = (100) : (22\bar{1})$	47 0	—	—
$r : r = (100) : (010)$	89 6	89 5	89 6

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach $c\{111\}$, welches in Folge dessen eine citrongelbe Farbe besitzt, während die übrigen Flächen roth gefärbt sind. Doppelbrechung mittelstark bis schwach und negativ.

Isomorph mit demselben sind:

Aethylaminplatinbromid $PtBr_6[NH_3.C_2H_5]_2$.

Beschrieben von Topsøe, l. c. $\alpha = 93° 27\frac{1}{3}'$.

Beobachtete Formen wie bei dem vorigen. Zwillinge nach $c\{111\}$ nicht ungewöhnlich.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : r = (111) : (100) =$	—	*52° 56½′
$m : r = (2\bar{1}\bar{1}) : (100)$	37° 3½′	37 4½
$r : \varrho = (100) : (22\bar{1})$	47 2	47 0
$r : r = (100) : (010)$	87 26	87 26

Spaltbarkeit ausgezeichnet nach $c\{111\}$. Farbe carmoisinroth. Optisch negativ.

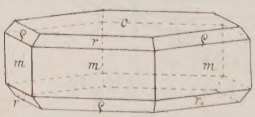
Aethylaminzinnchlorid $SnCl_6[NH_3.C_2H_5]_2$.

Beschrieben von Topsøe l. c.

Spec. Gew. 1,830 Ries. $\alpha = 92° 1'$.

Nach Topsøe ist der Habitus übereinstimmend mit den vorigen. Aus heisser wässeriger Lösung erhielt ich durch langsame Abkühlung regelmässig nur c und m in kurzprismatischen, dicken, prachtvoll glänzenden, wasserklaren Krystallen. Durch freiwillige Verdunstung wässeriger Lösungen erhielt ich theils r und c, theils c, r, ϱ und m (Fig. 14) wie Topsøe. Zwillinge nach $c\{111\}$ erhielt Letzterer sehr oft.

Fig. 14.



	Berechnet:	Beob. Ries:	Topsøe:
$c : r = (111) : (100) =$	—	*53°16′	53°18′
$r : m = (100) : (2\bar{1}\bar{1})$	36°44′	36 44	36 45
$r : r = (100) : (010)$	87 54	87 54	87 51
$r : \varrho = (100) : (22\bar{1})$	47 14⅔	47 15	—

Spaltbarkeit und optisches Verhalten wie bei den vorigen.

Die Auflösungsgeschwindigkeit hat ein Maximum nach der Axe c, sehr klein ist sie in der dazu senkrechten Richtung.

Propylaminplatinchlorid $PtCl_6[NH_3.C_3H_7]_2$.

Spec. Gew. 2,218 Ries.

Beschrieben von Topsøe, Ber. d. Wiener Akad. 1876, **73** (II), 87 ff.; ref. Ztschr. f. Kryst. **8**, 280; ferner von Hiortdahl, Zeitschr. f. Kr, 1882, **6**, 470, Lippitsch, Zeitschr. f. Kr. **15**, 503.

Monoklin. $a : b : c = 1{,}6536 : 1 : 1{,}4135$; $\beta = 104^0\,26\frac{1}{2}'$.

Beim langsamen Erkalten einer wässerigen heissen Lösung dieses Salzes erhielt ich vierseitige Tafeln nach a, wie sie von Topsøe beschrieben

Fig. 15.

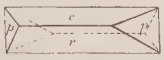


Fig. 16.

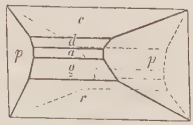
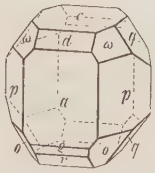


Fig. 17.



wurden (Fig. 17). Hiortdahl hatte prismatische, nach der b-Axe gestreckte Krystalle erhalten (Figg. 15 und 16). Die Krystalle, welche Lippitsch untersuchte, waren theils tafelförmig, theils nadelig.

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $p\{110\}$, $c\{001\}$, $d\{101\}$, $r\{\bar{1}01\}$, $\varrho\{\bar{2}01\}$, $q\{011\}$, $\omega\{111\}$, $o\{\bar{1}11\}$.

	Berechn.:	Beob.: Topsøe:	Hiortdahl:	Lippitsch:	Ries:
$q : c = (011) : (001)$ =	—	*53° 51′	—	—	53° 52′
$p : a = (110) : (100)$	—	*58 1	57° 58′	—	57 59½
$r : a = (\bar{1}01) : (\bar{1}00)$	57° 45′	58 5	57 40	58° 0′	58 8
$d : a = (101) : (100)$	41 5	41 13	41 23	—	41 16
$a : c = (100) : (001)$	—	*75 33½	75 58	75 50	75 37
$\varrho : r = (\bar{2}01) : (\bar{1}01)$	23 21½	23 28	24 19	24 21	23 37
$q : d = (011) : (101)$	60 54	60 54	—	—	60 51
$q : p = (011) : (\bar{1}10)$	52 37½	52 37	—	—	—
$\omega : p = (111) : (110)$	29 25½	29 31	—	—	29 30
$o : p = (\bar{1}11) : (\bar{1}10)$	33 35	33 46	—	—	33 43
$c : p = (001) : (110)$	82 24½	82 23½	82 38	—	82 26
$\omega : d = (111) : (101)$	43 6	43 2	—	—	43 0
$o : r = (\bar{1}11) : (\bar{1}01)$	50 17½	—	—	—	50 10
$o : \varrho = (\bar{1}11) : (\bar{2}01)$	54 25	54 17	—	—	—
$p : \varrho = (110) : (20\bar{1})$	63 44	63 52	—	—	—
$\omega : a = (111) : (100)$	55 7½	56 37	—	—	56 53

	Berechn.:	Beob.: Topsøe:	Hiortdahl:	Lippitsch:	Ries:
$q : a = (011) : (100)$	$= 81^0 32'$	$81^0 34'$	—	—	$81^0 29'$
$o : a = (\bar{1}11) : (\bar{1}00)$	$69\ 59$	$70\ 12$	—	—	$69\ 59$
$r : c = (\bar{1}01) : (001)$	$46\ 41\frac{1}{2}$	$46\ 21\frac{1}{2}$	$46^0 22'$	$46^0 29'$	$46\ 35$

Nach {001} sehr vollkommene Spaltbarkeit (Topsøe). Ferner beobachtete ich weniger vollkommene Spaltbarkeit nach {100}, sehr deutliche nach {$\bar{1}$11}.

Doppelbrechung negativ. Axenebene $\perp$ {010}. b ist zweite Mittellinie.

Auf Spaltblättchen nach c {001} im convergenten Lichte die Interferenzfigur mit schwacher horizontaler Dispersion sichtbar. Die erste Mittellinie angenähert $\perp$ auf c {001}. Sie bildet für gelb (*Na*) mit der Normale auf {001} einen Winkel von ca. $5\frac{1}{2}^0$ im spitzen Winkel der Normalen zu {001} und {101}.

$$2E = 56^0 47' \ (Li), \quad 57^0 14' \ (Na), \quad \text{ca. } 57^0 20' \ (Tl).$$

Isomorph damit ist:

Propylaminzinnchlorid $SnCl_6[NH_3.C_3H_7]_2$.

Dargestellt von Ries. Spec. Gew. 1,808 Ries.

Monoklin. $a : b : c = 1{,}6591 : 1 : 1{,}40605$; $\beta = 104^0 45'$.

Beobachtete Formen: a {100}, c {001}, m {110}, o {$\bar{1}$11}. Aus heisser gesättigter salzsaurer Lösung beim langsamen Erkalten leicht in sehr grossen nach der b-Axe gestreckten Krystallen erhältlich. Bei freiwilliger Verdunstung in zweierlei Formen: tafelig nach c {001} (Fig. 19) und tafelig nach a {100} (Fig. 18). Besitzt ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit. Vereinzelt Zwillinge nach c {001}.

Fig. 18.

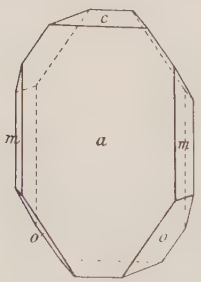
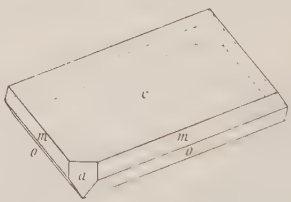


Fig. 19.



		Berechnet:	Beobachtet Ries:
$a : c$	$= (100) : (001) =$	—	$*75^0 15'$
$a : m$	$= (100) : (110)$	—	$*58\ 4$
$c : o$	$= (001) : (\bar{1}11)$	—	$*63\ 43$
$c : m$	$= (001) : (110)$	$82^0 15\frac{3}{4}'$	$82\ 15$
$o : o$	$= (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$100\ 22$	$100\ 19\frac{1}{2}$
$a : o$	$= (\bar{1}00) : (\bar{1}11)$	$70\ 26$	$70\ 32$

Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach $c\{001\}$, unvollkommen nach $a\{100\}$ und deutlich nach $o\{\bar{1}11\}$. Die Spaltbarkeit nach $o\{\bar{1}11\}$ und $a\{100\}$ ist am besten auf dünnen Spaltblättchen nach $c\{001\}$ zu beobachten.

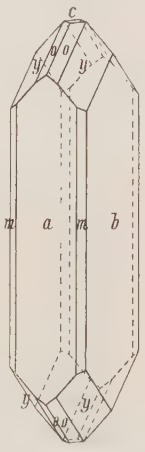
Doppelbrechung negativ. Axenebene $\perp b\{010\}$. Sehr schwache horizontale Dispersion. b ist zweite Mittellinie. Die erste Mittellinie annähernd $\perp$ auf $c\{001\}$.

$$2E = 61^0\,23'\ (Li),\quad 61^0\,38'\ (Na),\quad 61^0\,43'\ (Tl).$$

Isopropylaminplatinchlorid $PtCl_6[NH_3.C_3H_7]_2$.

Als rhombisch bipyramidal beschrieben von Th. Hiortdahl, Zeitschr. f. Kr. **6**, 471. Spec. Gew. 2,239 Ries.

Fig. 20.



Von Herrn J. A. Le Bel erhielt ich eine kleine Zahl sehr gut ausgebildeter Krystalle dieses Salzes. Dieselben besassen die von Hiortdahl beschriebene prismatische Ausbildung, waren aber flächenreicher (s. Fig. 20).

$$a : b : c = 1{,}2207 : 1 : 0{,}7460.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $o\{111\}$, $y\{232\}$, $x\{212\}$, $m\{430\}$, $p\{210\}$, $t\{410\}$.

An den von Hiortdahl beschriebenen Krystallen waren ausgebildet a, b, t, o und y. Die von mir untersuchten Krystalle besassen durchwegs sämmtliche oben aufgezählten Formen mit Ausnahme von t. x und p waren immer so schmal, dass sie nur mit dem Goniometer erkannt wurden; sie sind deshalb in Fig. 20 weggelassen.

	Berechnet:	Beob. Ries:	Hiortdahl:
$a : m = (100) : (430)$	$42^0\,28\frac{1}{2}'$	$42^0\,22\frac{1}{2}'$	—
$a : p = (100) : (210)$	31 24	31 28	—
$a : t = (100) : (410)$	16 $58\frac{1}{2}$	—	$16^0\,51'$
$y : y = (232) : (2\bar{3}2)$	87 $21\frac{1}{2}$	87 22	87 8
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	—	*64 58	65 1
$o : o = (111) : (\bar{1}11)$	44 $21\frac{3}{4}$	44 26	—
$x : x = (212) : (2\bar{1}2)$	35 19	35 18	—
$c : y = (001) : (232)$	51 $54\frac{1}{2}$	51 55	—
$c : o = (001) : (111)$	43 58	44 1	—
$c : x = (001) : (212)$	35 36	35 33	—
$a : y = (100) : (232)$	67 $50\frac{1}{2}$	67 47	—
$a : o = (100) : (111)$	—	*63 54	63 50
$a : x = (100) : (212)$	60 12	60 9	—

Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach $b\{010\}$, vollkommen nach $a\{100\}$, deutlich nach $\{101\}$. In dünnen Spaltblättchen ist die Farbe gelbroth, in dickeren tiefer roth; auf frischen Flächen sehr lebhafter Diamantglanz.

Wie eine Untersuchung im polarisirten Lichte erwies, waren die Krystalle pseudorhombisch mit rhombischen Scheinflächen und bestanden durchwegs aus monoklinen Lamellen, die nach $a\{100\}$ sich in Zwillingsstellung befanden. Sehr selten waren kleinere Partien einzelner Kryställchen aus Zwillingslamellen $\parallel c\{001\}$ zusammengesetzt.

Die Zwillingslamellirung macht sich auf der Oberfläche der Krystalle bisweilen in einer feinen Streifung einzelner Flächenpartien bemerkbar.

Optischer Charakter der Lamellen negativ. Axenebene $\perp b\{010\}$. b ist erste Mittellinie. Sehr starke gekreuzte Dispersion, $\varrho > v$. Die Schwingungsrichtungen zweier Lamellen nach $a\{100\}$ bilden auf $b(010)$ einen Winkel von 39° für *Na*-Licht.

Die Zwillingslamellen verschwinden beim Erwärmen der Krystalle auf 32° C. plötzlich, und letztere sind von diesem Temperaturgrade aufwärts rhombisch mit dem a. vor. S. angegebenen Axenverhältnisse. Ihre Axenebene ist dann $\parallel a\{100\}$, b erste Mittellinie.

	Na-Licht:	*Li*-Licht:	
$2E =$	79° 9′	79° 4′	32° C.
	68 58	69 45	33° C.
	68 22	69 20	45° C.
	67 59	68 59	53° C.
	67 39	68 35	60° C.

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, ist das Wachsthum des Axenwinkels von 60° C. abwärts bis 32° C. ein stetiges. Beim Uebergange der rhombischen Modification in die monokline erfolgt ein sprungweises Anwachsen des Axenwinkels um 10° 11′ (für *Na*) beziehungsweise 11° 5′ (für *Li*). Von 32° C. abwärts wächst der Axenwinkel der monoklinen Modification bei sinkender Temperatur ziemlich stark; die lamellare Zwillingsbildung lässt jedoch keine genaueren Messungen zu.

Disubstituirte Chloroplatinate.

Dimethylaminplatinchlorid $PtCl_6[NH_2.CH_3.CH_3]_2$.

Dimorph. Ueber die Bedingungen der Bildung beider Modificationen siehe J. A. Le Bel, Compt. rend. **116**, 513 und Zeitschr. f. Kr. **25**, 304.

I. Modification. Spec. Gew. 2,27 Le Bel.

Untersucht von Lüdecke, Zeitschr. f. Kr. **4**, 325; Topsøe, Zeitschr. f. Kr. **8**, 249 und G. B. Negri, Gazzetta chim. **22**, 519, Zeitschr. f. Kr. **24**, 319.

Statt der bisherigen Aufstellung wählte ich eine solche, welche den pseudotetragonalen Charakter dieser Modification deutlich erkennen lässt. Die bisherige krystallographische Axe b ist bei dieser neuen Aufstellung beibehalten worden, die a- und c-Axen sind dagegen vertauscht worden.

Rhombisch bipyramidal. $a : b : c = 0{,}9776 : 1 : 1{,}9919$.

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $q\{011\}$, $c\{001\}$, $o\{111\}$, $s\{012\}$, $i\{112\}$.

Fig. 21.

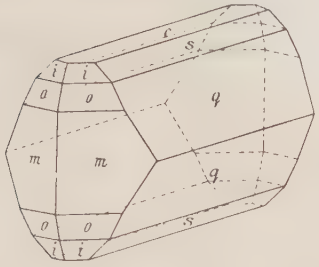
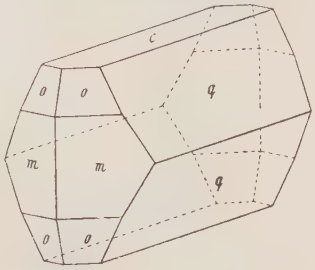


Fig. 22.

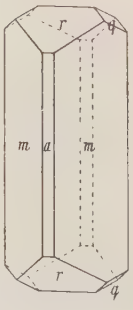


Gestreckt nach der a-Axe. Theils q, m, c, o (Fig. 22); seltener q, m, c, o, s, i (Fig. 21).

		Berechnet:	Beob. Negri:	Topsøe:	Lüdecke:
$q : q$	$= (011) : (01\bar{1})$	—	*53°19′	53°20′	53°27′
$m : m$	$= (110) : (1\bar{1}0)$	—	*88 42	88 44	88 40
$m : q$	$= (110) : (011)$	51°20′	51 19	51 22	51 23
$m : o$	$= (110) : (111)$	19 20	19 16	19 21½	19 21½
$o : o$	$= (111) : (1\bar{1}1)$	82 32	82 36	—	82 30
$m : i$	$= (110) : (112)$	—	—	35 5	35 11¾
$q : s$	$= (011) : (012)$	18 27½	18 28	18 33	18 29
$c : s$	$= (001) : (012)$	44 53	44 51	44 47	—
$c : o$	$= (001) : (111)$	70 40	70 55	70 30½	70 37¼
$q : o$	$= (011) : (111)$	42 26	42 20	—	42 26
$s : o$	$= (012) : (111)$	45 34	—	45 31	—
$q : i$	$= (011) : (112)$	39 44	—	—	39 44½
$s : m$	$= (012) : (110)$	60 26½	—	60 33	60 31
$s : i$	$= (012) : (112)$	35 49½	—	—	35 49½
$i : i$	$= (112) : (1\bar{1}2)$	69 48	—	—	69 43½

Spaltbarkeit vollkommen nach $q\{011\}$, sehr deutlich nach $c\{001\}$.

Fig. 23.



II. Modification. Spec. Gew. 2,11. Le Bel (Compt. rend. 1897, **125**, 351 ff., Zeitschr. f. Kr. **31**, 65).

Ich habe für die Verbindung eine von der gewöhnlichen rhombischen abweichende Aufstellung gewählt wegen der nahen Beziehungen zur Krystallform der 1. Modification des Aethyldiisobutylamins.

Zuerst erhalten von Cam. Vincent und krystallographisch beschrieben von Th. Hiortdahl, Zeitschr. f. Kr. **6**, 463. Dargestellt von Ciamician und Silber und gemessen von G. B. Negri, Gazzetta chim. **22**, 520; ref. Zeitschr. f. Kr. **24**, 319.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 1{,}1124 : 1 : 0{,}6909.$$

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $q\{011\}$, $a\{100\}$, $r\{101\}$. Prismatisch nach c. Vorherrschend $\{110\}$, $\{101\}$, $\{100\}$ (s. Fig. 23).

	Berechnet:	Beob. Negri:	Hiortdahl:
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$ =	—	*83° 20′	83° 19′
$r : m = (101) : (110)$	—	*69 23	69 26
$m : a = (110) : (100)$	48° 20′	48 20	48 20
$r : r = (101) : (\bar{1}01)$	63 58	64 0	63 58
$r : a = (101) : (100)$	58 1	58 0	58 8
$r : q = (101) : (011)$	46 2	46 3	—
$q : m = (011) : (110)$	64 35	64 22	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	69 17	—	—

Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach $\{110\}$.

Isomorph mit der I. Modification des Dimethylaminplatinchlorid sind:

Dimethylaminplatinbromid $PtBr_6[NH_2.CH_3.CH_3]_2$.

Beschrieben von Hiortdahl, Zeitschr. f. Kr. **6**, 463 und H. Topsøe, Oversigt o. d. K. D. Vidensk. Selsk. Forh. 1882; ref. Zeitschr. f. Kr. **8**, 250.

Rhombisch bipyramidal. $a : b : c = 0{,}9939 : 1 : 1{,}9951$.

Beobachtete Formen: $q\{011\}$, $m\{110\}$, $o\{111\}$, $c\{001\}$, $s\{012\}$, ferner einmal $b\{010\}$ in Spuren.

	Berechnet:	Beob. Topsøe:	Hiortdahl:
$q : q = (011) : (01\bar{1})$ =	—	*53° 14½′	53° 34′
$q : s = (011) : (012)$	18° 27′	18 38½	—
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	—	*89 39	89 37
$m : o = (110) : (111)$	19 28	19 28	—
$m : q = (110) : (011)$	50 56	50 59½	51 7
$o : q = (111) : (011)$	41 58	41 58	—

Spaltbarkeit nach $q\{011\}$ vollkommen, nach $c\{001\}$ deutlich.

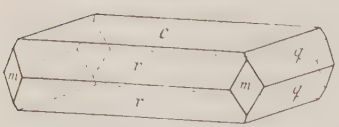
Dimethylaminzinnchlorid $SnCl_6[NH_2.CH_3.CH_3]_2$.

Gemessen von Hiortdahl, Zeitschr. f. Kr. **6**, 464.

Spec. Gew. 1,850 bei 18° C. Ries.

Um den pseudotetragonalen Charakter dieser Krystalle hervorzuheben, wählte ich auch hier die einem tetragonalen Krystalle entsprechende Stellung.

Fig. 24.



Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 1{,}0158 : 1 : 1{,}9661.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $q\{011\}$, $r\{101\}$, $m\{110\}$. Habitus tafelig nach c (Fig. 24).

Sehr häufig bildet die Verbindung Zwillinge nach $r\{101\}$.

		Berechnet:	Beobachtet:
$r : r$	$= (101) : (10\bar{1})$	$= 53^0 12'$	$53^0 0'$
$r : c$	$= (101) : (001)$	$63\ 24$	$63\ 32$
$q : q$	$= (011) : (01\bar{1})$	—	$*53\ 55$
$q : c$	$= (011) : (001)$	$63\ 21\frac{1}{2}$	$63\ 1$
$m : m$	$= (110) : (1\bar{1}0)$	$90\ 54$	$91\ 0$
$q : m$	$= (011) : (110)$	—	$*51\ 17$
$r : m$	$= (101) : (110)$	$50\ 25$	$50\ 25$
$q : r$	$= (011) : (101)$	$78\ 17$	$78\ 21$

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach $q\{011\}$, wenig vollk. nach $c\{001\}$.

Dimethylaminiridiumchlorid $IrCl_6[NH_2.CH_3.CH_3]_2$.

Beschrieben von Ch. Friedel, Compt. rend. 1885, **100**, 112; ref. Zeitschr. f. Kr. **12**, 638.

Rhombisch bipyramidal. $a : b : c = 0{,}9770 : 1 : 1{,}9690$.

Aethylmethylaminplatinchlorid $PtCl_6[NH_2.C_2H_5.CH_3]_2$.

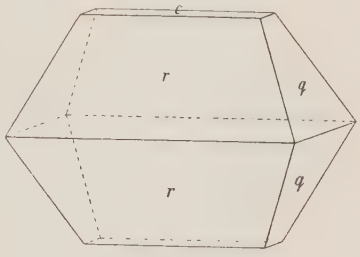
Dargestellt von Skraup und Wiegman. A. als Spaltungsproduct von Morphium. B. synthetisch aus Aethylamin und Methyljodid. Gemessen von Lippitsch, Zeitschr. f. Kr. **15**, 503, woselbst aber eine andere Stellung gewählt ist.

Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 1{,}268 : 1 : 2{,}0702$ (A).
$= 1{,}1904 : 1 : 1{,}9452$ (B).

Beobachtete Formen: $r\{101\}$, $q\{011\}$, $c\{001\}$ (Fig. 25).

Fig. 25.



Die beiden Präparate waren nur approximativ messbar und ergaben im Winkel $q : q$ eine merkliche Differenz.

		A.	B.
$q : q$	$= (011) : (01\bar{1})$	$= 52^0 30'$	$54^0 25'$
$r : r$	$= (101) : (10\bar{1})$	$63\ 0$	$62\ 57$

Optische Axenebene $\{100\}$. c ist erste Mittellinie.

Diäthylaminplatinchlorid $PtCl_6[NH_2.C_2H_5.C_2H_5]_2$.

Spec. Gew. 2,03. Topsøe.

Untersucht v. Schabus, Wien. Ak. 1855, **15**, 206 und Topsøe, ebenda 1876, **73**, 102.

Um die Beziehungen der Krystallform dieser Verbindung zum kubischen Systeme, speciell zum Rhombendodekaëder, ersichtlich zu machen, habe ich im Folgenden eine neue Aufstellung gewählt.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 0{,}9270 : 1 : 0{,}8575$; $\beta = 93^0 46'$.

Beobachtete Formen: $d\{101\}$, $r\{\bar{1}01\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$, $o\{111\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$, $c\{001\}$, $b\{010\}$, $x\{\bar{3}43\}$.

Die von Schabus beschriebenen Krystalle sind tafelig nach {101}, welches gegenüber {10$\bar{1}$} vorherrscht. {110} und {011} sind im Gleichgewichte ausgebildet. Schabus fand an seinen Krystallen noch {$\bar{1}$11} und das ganz seltene, sonst nicht mehr beobachtete {$\bar{3}$43}. Die von Topsøe erhaltenen Krystalle waren prismatisch nach $m\{110\}$, wie Fig. 26 zeigt. Als Endflächen waren an denselben ausgebildet $r\{\bar{1}01\}$, welches gegenüber $d\{101\}$ grösser ausgebildet ist, und $q\{011\}$, welches nur untergeordnet auftrat. Die von mir durch langsame Abkühlung heisser wässeriger Lösungen erhaltenen Krystalle besassen sämmtliche oben angegebenen Formen, mit Ausnahme von {$\bar{3}$43}, in der Ausbildung der Fig. 27.

Fig. 26.

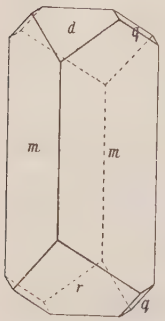
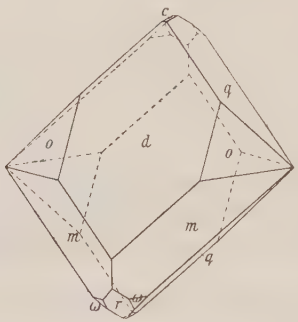


Fig. 27.



	Berechnet:	Beob. Topsøe:	Schabus:	Müller:	Ries:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*85°32′	—	—	85°32′
$m : r = (110) : (10\bar{1})$	61°22′	61 21	61°22′	61°35′	61 22
$q : r = (011) : (\bar{1}01)$	—	*57 11	57 10	—	57 10
$q : m = (011) : (110)$	61 28	61 26	—	—	61 25
$r : d = (\bar{1}01) : (101)$	85 32	85 32	85 40	85 40	85 34
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	—	*81 6	81 12	—	81 9½
$q : m = (011) : (\bar{1}10)$	66 7	66 6	—	—	66 2
$m : d = (110) : (101)$	58 51	—	58 46	—	58 45
$d : q = (101) : (011)$	55 1	55 1	55 6½	—	55 2
$d : c = (101) : (001)$	41 2	—	—	—	41 8
$c : r = (001) : (\bar{1}01)$	44 30	—	—	—	44 35
$d : o = (101) : (\bar{1}11)$	31 19	—	—	—	31 10
$r : \omega = (\bar{1}01) : (\bar{1}11)$	33 4	—	33 0	—	33 5
$c : o = (001) : (\bar{1}11)$	49 53	—	—	—	49 48
$c : \omega = (001) : (\bar{1}11)$	53 16	—	—	—	53 10
$r : x = (\bar{1}01) : (\bar{3}43)$	40 54	—	41 0	—	—

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach $m\{110\}$ und $d\{101\}$.
Ebene der optischen Axen {010}.

Isomorph mit dem vorigen sind:

Diäthylaminplatinbromid $PtBr_6[NH_2.C_2H_5.C_2H_5]_2$.

Beschrieben von Topsøe l. c.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}9304 : 1 : 0{,}86705; \quad \beta = 94°12\tfrac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $q\{011\}$, $r\{\bar{1}01\}$, $d\{101\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$.

Habitus meist wie bei der vorigen, entsprechenden Chlorverbindung. Wenn $\{110\}$, $\{1\bar{1}0\}$ und $\{\bar{1}01\}$ im Gleichgewichte entwickelt sind, entsteht combinirt mit (101) eine Combination, welche einem Rhomboëder mit Basis ähnelt.

		Berechnet:	Beobachtet:
$m : m$	$= (110) : (\bar{1}10)$	$= 94^0 17'$	$94^0 16\frac{1}{2}'$
$m : m$	$= (110) : (1\bar{1}0)$	—	*85 43
$r : \omega$	$= (\bar{1}01) : (\bar{1}11)$	33 18½	33 9
$r : q$	$= (\bar{1}01) : (011)$	57 37	57 33
$m : q$	$= (110) : (011)$	—	*60 57
$m : q$	$= (\bar{1}10) : (011)$	66 9½	66 4
$\omega : q$	$= (\bar{1}11) : (011)$	36 13	36 12
$o : m$	$= (111) : (110)$	—	*39 22
$r : d$	$= (\bar{1}01) : (101)$	85 56½	85 51½
$d : m$	$= (101) : (110)$	58 38½	58 41½
$d : q$	$= (101) : (011)$	55 12	55 15
$\omega : m$	$= (\bar{1}11) : (110)$	91 30	91 33
$q : q$	$= (011) : (0\bar{1}1)$	81 42	—

Lebhafter Diamantglanz, Farbe carmoisinroth.

Diäthylaminzinnchlorid $SnCl_6[NH_2.C_2H_5.C_2H_5]_2$.

Beschrieben von Topsøe l. c.

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $d\{101\}$, $r\{\bar{1}01\}$. Mehr oder minder lang gestreckte Prismen. Zwillinge wie beim entsprechenden Platinsalz ziemlich häufig. Die Flächen sind gekrümmt und spiegeln schlecht.

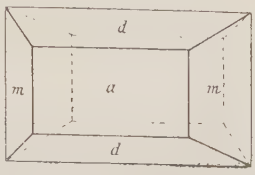
		Beobachtet:
$m : m$	$= (110) : (1\bar{1}0)$	$= 85^0 12'$
$r : m$	$= (10\bar{1}) : (110)$	60 47
$m : d$	$= (110) : (101)$	58 50
$r : d$	$= (\bar{1}01) : (101)$	85 38

Methylpropylaminplatinchlorid $PtCl_6[NH_2.CH_3.C_3H_7]_2$.

Dargestellt und gemessen von Le Bel. Spec. Gew. 1,968, Le Bel.

Le Bel giebt nur das Axenverhältniss dieser Verbindung an. Wegen der Beziehungen zu kubischen Formen, die später erläutert werden sollen, wählte ich im Folgenden eine dementsprechende Aufstellung.

Fig. 28.



Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 1{,}1918 : 1 : 0{,}6817.$$

Beob. Formen: $m\{110\}$, $d\{101\}$, $a\{100\}$.

Die Krystalle sind etwas nach der b-Axe verlängert (Fig. 28). Ich beob-

achtete unter einigen mir von Herrn Le Bel überlassenen Krystallen Zwillinge nach $d\{101\}$, welches auch Zusammensetzungsfläche ist.

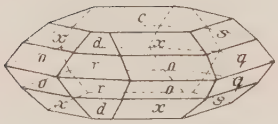
		Berechnet:	Beobachtet Le Bel:
$d : d$	$= (101) : (\bar{1}01)$	$= 59^0 32'$	—
$d : a$	$= (101) : (100)$	—	$*60^0 14'$
$m : m$	$= (110) : (\bar{1}10)$	80 0	80 0
$a : m$	$= (100) : (110)$	—	*50 0
$d : m$	$= (101) : (110)$	71 $23\frac{1}{2}$	—

Spaltbarkeit vollkommen nach $\{100\}$.

Methylisopropylaminplatinchlorid $PtCl_6[NH_2.CH_3.C_3H_7]_2$.

Dargestellt von Le Bel. Spec. Gew. 1,94 Le Bel.

Fig. 29.



Rhombisch bipyramidal.

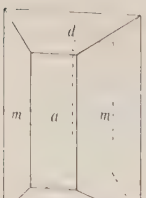
$$a : b : c = 0{,}8722 : 1 : 0{,}8243.$$

Beob. Formen: $c\{001\}$, $d\{101\}$, $r\{201\}$, $q\{011\}$, $s\{023\}$, $o\{111\}$, $x\{223\}$. Die Krystalle sind Tafeln nach $c\{001\}$ (Fig. 29).

		Berechnet:	Beobachtet Le Bel:
$c : d$	$= (001) : (101)$	$=$ —	$*43^0 23'$
$c : r$	$= (001) : (201)$	$62^0 7'$	62 11
$c : q$	$= (001) : (011)$	—	*39 30
$c : o$	$= (001) : (111)$	51 $25\frac{1}{2}$	51 22
$o : o$	$= (111) : (1\bar{1}1)$	61 50	61 32
$o : o$	$= (111) : (\bar{1}11)$	72 $13\frac{1}{2}$	—
$c : x$	$= (001) : (223)$	39 53	40 3
$x : x$	$= (223) : (\bar{2}23)$	57 $48\frac{1}{2}$	—
$c : s$	$= (001) : (023)$	28 $46\frac{1}{2}$	28 42
	$(110) : (1\bar{1}0)$	82 10	—

Aethylpropylaminplatinchlorid $PtCl_6[NH_2.C_2H_5.C_3H_7]_2$.

Fig. 30.



Spec. Gew. 1,89 Le Bel.

J. A. Le Bel, welcher dieses Salz zuerst darstellte, hat nur eine kurze Notiz über dessen Krystallsystem und Axenverhältniss veröffentlicht. Nach seiner Angabe ist das Krystallsystem:

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}5325 : 1 : 0{,}7526.$

Nach meiner Aufstellung ist:

$$a : b : c = 1{,}3287 : 1 : 0{,}7080.$$

Comb.: $a\{100\}$, $d\{101\}$, $m\{110\}$. Habitus: Die Krystalle sind nach Le Bel's Angabe verlängert nach der von mir zur c-Axe gewählten Richtung (Fig. 30).

	Berechnet:	Beobachtet Le Bel:
$d : d = (101) : (\bar{1}01)$	$= 56^0\ 4'$	$56^0\ 4'$
$d : a = (101) : (100)$	—	*61 58
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	73 56	— —
$m : a = (110) : (100)$	—	*53 2
$d : m = (101) : (110)$	—	73 35

Spaltbarkeit deutlich nach {100} und {110} nach Le Bel.

Dipropylaminplatinchlorid $PtCl_6[NH_2.C_3H_7.C_3H_7]_2$.

Spec. Gew. 1,704 Le Bel.

Ueber Axenverhältniss siehe J. A. Le Bel, Compt. rend. 1897, **125**; Zeitschr. f. Kryst. **31**, 56. Ich wählte eine dem pseudotetragonalen Charakter dieser Krystalle entsprechende Aufstellung.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}1164 : 1 : 2{,}5246; \quad \beta = 90^0\,14\tfrac{1}{2}'.$$

Beob. Formen: $d\{101\}$, $q\{011\}$, $r\{\bar{1}01\}$, $\omega\{121\}$, $o\{\bar{1}12\}$, $s\{\bar{1}23\}$, $t\{013\}$, $c\{001\}$.

Fig. 31.

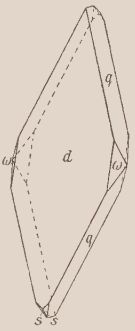
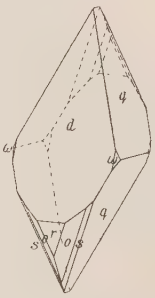


Fig. 32.



Die Krystalle aus wässeriger Lösung sind zum Theil flächenreich, wobei zuweilen sämmtliche oben angegebenen Flächen entwickelt sind. Der Habitus ist meist der spitzer Tafeln von rhombischem Querschnitt, an welchen $d\{101\}$ und $q\{011\}$ die herrschenden Formen sind. Mehr untergeordnet treten zuweilen auf $r\{\bar{1}01\}$, $o\{\bar{1}12\}$, $s\{\bar{1}23\}$ und $\omega\{121\}$ (Fig. 31 und 32). $c\{001\}$ und $t\{013\}$ sind seltener.

Zwillinge nach {101} sind nicht selten.

	Berechnet:	Beob. Ries:	Le Bel:
$c : d = (001) : (101)$	$= 65^0\,56\tfrac{1}{2}'$	—	$66^0\ 0'$
$c : r = (001) : (\bar{1}01)$	66 33	—	—
$d : r = (101) : (\bar{1}01)$	132 $29\tfrac{1}{2}$	$132^0\,27'$	—
$d : r = (101) : (10\bar{1})$	47 $30\tfrac{1}{2}$	47 38	47 22
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	— —	*136 47	136 25
$t : t = (013) : (0\bar{1}3)$	80 $9\tfrac{1}{2}$	—	80 15
$d : \omega = (101) : (121)$	—	*63 46	63 35
$r : o = (\bar{1}01) : (\bar{1}12)$	43 3	42 59	—
$r : s = (\bar{1}01) : (\bar{1}23)$	58 39	58 32	—
$r : q = (\bar{1}01) : (011)$	81 35	81 28	—
$d : q = (101) : (011)$	—	*81 22	81 32
$q : s = (011) : (\bar{1}23)$	22 56	23 0	—

	Berechnet:	Beob. Ries:	Le Bel:
$q : o = (011) : (\bar{1}12)$	$= 38^0 32'$	$38^0 27'$	—
$s : s = (\bar{1}23) : (\bar{1}\bar{2}3)$	$106\ 46$	$106\ 49$	—
$o : o = (\bar{1}12) : (\bar{1}\bar{1}2)$	$79\ 50$	$80\ 5$	—
$d : t = (101) : (013)$	$71\ 49\frac{1}{2}$	—	$71^0 50'$

Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach $d\{101\}$, unvollk. nach $q\{011\}$. Axenebene $\parallel \{010\}$. Erste Mittellinie ist fast $\perp$ auf $d\{101\}$.

$2E$ (gemessen in α-Monobromnaphtalin bei 20^0 C.) $= 74^0 14\frac{1}{2}'$ (*Li*, $75^0 4\frac{1}{2}'$ (*Na*), $75^0 25'$ (*Tl*).

Dipropylaminplatinbromid $PtBr_6\ NH_2.C_3H_7.C_3H_7]_2$.

Dargestellt von Le Bel.

Dimorph (keine der beiden Mod. ist mit dem Chlorid isomorph).

I. Modification. Spec. Gew. 2,492 bei 17^0 C. Ries.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}4089 : 1 : 0{,}7349; \quad \beta = 93^0 24'.$$

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, $d\{101\}$, $r\{\bar{1}01\}$, $q\{011\}$, $\omega\{111\}$, $c\{001\}$, $s\{012\}$, $l\{410\}$, $n\{210\}$. Die Krystalle sind regelmässig langprismatisch nach der c-Axe. Ich beobachtete zweierlei Ausbildungsweisen. Ein Theil der Krystalle war besonders in der Prismenzone sehr flächenreich ausgebildet; als Endflächen waren daran c, s, q ausgebildet, auch d bisweilen (Fig. 33).

Fig. 33.

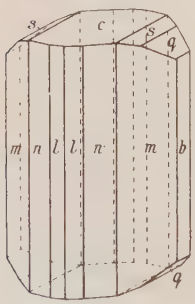


Fig. 34.

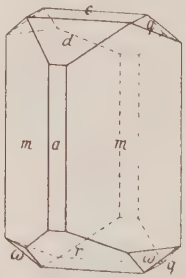
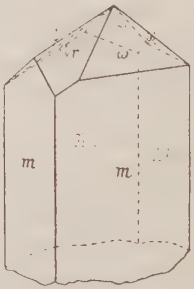


Fig. 35.



Eine andere flächenreiche Combination besass m, a, d, c, r, q, ω, wie Fig. 34 zeigt, zuweilen auch b. Unter den mir von Hrn. Le Bel übersandten Krystallen dieser Modification fand ich vereinzelte Zwillinge nach a. Einer derselben zeigte am einen Ende die Ausbildung von Fig. 35 (die vordere Hälfte steht in Zwillingsstellung zu Fig. 34). An Endflächen waren nur die rechte Pyramidenfläche ω und die linke Klinodomenfläche q an jedem Individuum des oberen Endes, das allein vorhanden war, ausgebildet.

	Berechnet:	Beob. Le Bel:	Ries:
$a : d = (100) : (101)$	$= 59^0 48'$	$59^0 48'$	—
$d : r = (101) : (\bar{1}01)$	55 3	55 12	—
$a : r = (\bar{1}00) : (\bar{1}01)$	65 9	65 16	
$a : q = (100) : (011)$	87 15½	—	—
$\omega : q = (\bar{1}11) : (011)$	23 12½	23 12½	
$\omega : a = (\bar{1}11) : (\bar{1}00)$	69 32	—	—
$m : c = (1\bar{1}0) : (001)$	78 1	—	—
$c : \omega = (001) : (\bar{1}11)$	42 52	—	$42^0 56'$
$\omega : m = (\bar{1}11) : (\bar{1}10)$	59 7	—	—
$a : m = (100) : (110)$	—	*54 35	—
$m : b = (110) : (010)$	35 25	—	—
$m : d = (110) : (101)$	73 3	—	—
$m : r = (\bar{1}10) : (\bar{1}01)$	—	*75 4	—
$r : q = (\bar{1}01) : (0\bar{1}1)$	—	*44 45	—
$d : q = (101) : (011)$	43 58½	—	43 55
$q : m = (0\bar{1}1) : (1\bar{1}0)$	59 21	—	—
$r : \omega = (\bar{1}01) : (\bar{1}11)$	33 42	33 42	—
$c : q = (001) : (011)$	36 16	36 17	—
$c : s = (001) : (012)$	20 8½	—	20 1
$a : l = (100) : (410)$	19 14	—	19 22
$a : n = (100) : (210)$	35 7	—	34 59

Spaltbarkeit vollkommen bis ziemlich vollkommen nach {110}, deutlich nach $c\{001\}$.

Farbe tief braunroth. Axenebene $b\{010\}$; auf $c\{001\}$ erscheint das Bild einer optischen Axe.

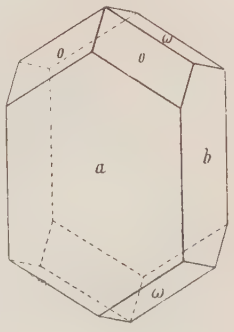
II. Modification. Spec. Gew. 2,229 Ries.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}116 : 1 : 0{,}6108; \quad \beta = 101^0 45'.$$

Ich erhielt die Krystalle dieser Modification regelmässig aus äthylalkoholischer Lösung bei Temperaturen, die wenig um 0° C. schwankten; bisweilen hatte sich zuerst die grössere Menge des gelösten Dipropylaminplatinbromids in Krystallen der I. Modification ausgeschieden, während schliesslich einzelne Krystalle der II. Modification auftraten, bisweilen aber schieden sich nur Individuen der II. Modification aus und zwar in sehr schönen, gut ausgebildeten Krystallen; bei steigender Temperatur erschienen wieder die der I. Modification.

Fig. 36.



Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $o\{111\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$, $c\{001\}$ (Fig. 36). c ist immer etwas gerundet; ihre Lage gegen a weicht von der berechneten bis zu 1° ab.

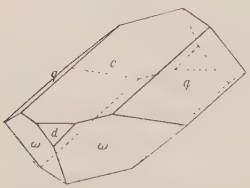
	Berechnet:	Beobachtet:
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	—	*52° 4′
$\omega : \omega = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$	—	*59 48
$o : \omega = (111) : (\bar{1}\bar{1}1)$	69° 15′	69 12
$o : \omega = (111) : (\bar{1}11)$	—	*51 54
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	95 4	94 57 (an Spaltstücken gemessen)

Spaltbarkeit unvollkommen nach $\{110\}$.

Farbe braunschwarz metallisch, in dünneren Blättchen braunroth durchsichtig, in dickeren Krystallen undurchsichtig. Axenebene $\| \{010\}$. Erste Mittellinie nahe $\| c$. Nähere Untersuchung wegen Undurchsichtigkeit unmöglich.

Diisopropylaminplatinchlorid $PtCl_6[NH_2.C_3H_7.C_3H_7]_2$.

Fig. 37.



Dargestellt und gemessen von Le Bel. Spec. Gew. 1,834 Le Bel.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}326 : 1 : 1{,}559;$$
$$\beta = 99° 46'.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $q\{012\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$, $m\{110\}$, $d\{201\}$; tafelförmig nach c (Fig. 37).

	Berechnet:	Beobachtet Le Bel:
$a : d = (100) : (201) =$	21° 21′	—
$d : c = (201) : (001)$	58 53	59° 0′
$(001) : [\bar{1}01]$	55 21½	—
$c : q = (001) : (012)$	—	*37 32
$(012) : [010]$	52 28	—
$m : c = (1\bar{1}0) : (001)$	84 5	84 16
$c : \omega = (001) : (\bar{1}11)$	—	*67 25
$\omega : m = (\bar{1}11) : (\bar{1}10)$	28 30	—
$\omega : \omega = (\bar{1}\bar{1}1) : (\bar{1}11)$	—	*95 0
$m : m = (1\bar{1}0) : (110)$	105 9	—

Propylisopropylaminplatinchlorid $PtCl_6[NH_2.C_3H_7.C_3H_7]_2$.

Dargestellt von Le Bel. Krystalle aus Wasser.

Dimorph.

I. Modification. Spec. Gew. 1,790 Le Bel.

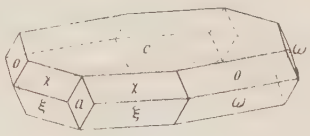
Ich wählte eine andere Aufstellung als Le Bel, wodurch die Symbole der Flächen sich einfacher gestalten.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 2{,}5693 : 1 : 1{,}9155$;

$\beta = 97^0\,48'$.

Fig. 38.



Die Krystalle sind Tafeln nach $c\{001\}$ (Fig. 38).

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $o\{111\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$, $\xi\{\bar{3}11\}$, $\chi\{311\}$, $n\{210\}$, $a\{100\}$, $r\{\bar{1}01\}$.

		Berechnet:	Beob. Ries:	Le Bel:
$a : c$	$= (100) : (001)$	—	*82° 12′	82° 16′
$c : r$	$= (001) : (\bar{1}01)$	39° 24¾′	39 14	—
$c : o$	$= (001) : (111)$	—	*61 36	—
$o : \omega$	$= (111) : (11\bar{1})$	52 13	52 22	—
$\omega : c$	$= (11\bar{1}) : (00\bar{1})$	66 11	66 5	—
$c : \chi$	$= (001) : (311)$	65 54	65 40	—
$a : \chi$	$= (100) : (311)$	42 4	42 9	—
$\chi : o$	$= (311) : (111)$	25 34	25 42	—
$o : \omega$	$= (111) : (\bar{1}11)$	38 16	37 52	—
$\omega : \xi$	$= (\bar{1}11) : (\bar{3}11)$	28 34½	28 36	—
$\omega : a$	$= (\bar{1}11) : (\bar{1}00)$	74 6	74 29	—
$a : o$	$= (100) : (111)$	—	*67 38	—
$o : m$	$= (111) : (210)$	28 23½	28 25	—
$\omega : m$	$= (11\bar{1}) : (210)$	32 55	—	—
$d : \xi$	$= (10\bar{1}) : (31\bar{1})$	49 34¾	49 41	—

Spaltbarkeit vollkommen nach $c\{001\}$.

Optische Axenebene $\{010\}$. Auf Spaltblättchen nach (001) ist im Konoskop am Rande des Gesichtsfeldes die eine optische Axe noch sichtbar.

II. Modification.

Aus einer Lösung der Substanz in 96-proc. Aethylalkohol krystallisirte bei ca. 4°—5° C. eine zweite Modification dieser Verbindung.

Krystallsystem: Monoklin prismatisch.

Die Krystalle haben Habitus, Winkel und Spaltbarkeit wie Aethyldiisobutylaminplatinchlorid.

Die folgenden Winkelangaben stammen von zwei Krystallen, die aber schlecht spiegelten und dienen lediglich dazu, die Aehnlichkeit der Winkel mit denen von Aethyldiisobutylaminplatinchlorid zu zeigen.

$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = 93^0\,18'$

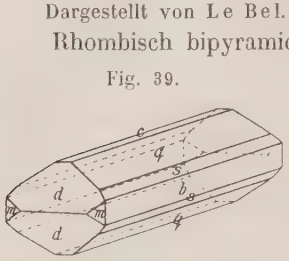
$m : c = (110) : (\bar{1}01) \quad 67\ 42$

Die aus der Lösung genommenen Krystalle begannen bei Zimmertemperatur sofort, sich in eine hellgelb gefärbte Modification umzuwandeln, die vermuthlich mit der ersten Modification identisch ist.

Aethyl-norm. Butylaminplatinchlorid $PtCl_6[NH_2.C_2H_5.C_4H_9]_2$.
Dargestellt von Le Bel. Krystalle aus Wasser. Spec. Gew. 1,826 Le Bel.
Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}4949 : 1 : 0{,}7181$ Le Bel.

Fig. 39.



Beobacht. Formen: $q\{011\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $d\{101\}$, $s\{032\}$, $c\{001\}$.

Die Krystalle besitzen primatischen Habitus, wie ihn die Fig. 39 zeigt. Das Doma {032} fehlt bisweilen. Mikroskopisch beobachtet man sehr häufig Zwillinge nach (110).

		Berechnet:	Beob. Le Bel:
$m : m$	$= (110) : (1\bar{1}0)$	$= 52^0 40'$	—
$m : b$	$= (110) : (010)$	—	$*63^0 40'$
$q : q$	$= (011) : (0\bar{1}1)$	71 22	—
$q : b$	$= (011) : (010)$	—	*54 19
$m : q$	$= (110) : (011)$	75 0	—
$d : d$	$= (101) : (10\bar{1})$	69 15	69 4
$s : b$	$= (032) : (010)$	42 54	43 7

An Krystallen, welche mir Herr Le Bel zur Verfügung stellte, konnte ich noch folgende Beobachtungen machen:

Die Krystalle spalten äusserst vollkommen nach $b\{010\}$, weniger vollkommen nach $a\{100\}$ und deutlich nach $c\{001\}$. Diese letzte Spaltbarkeit verräth sich an Plättchen, die $\parallel \{010\}$ abgespalten sind, im Mikroskope durch gerade durchsetzende Risse parallel der Kante [010 : 011].

Die blutrothen, diamantglänzenden Kryställchen sind sehr stark lichtbrechend; die Doppelbrechung ist ebenfalls ziemlich stark. Die Axenebene ist $\parallel (001)$. a ist erste Mittellinie. Optisch +. $2E = 99\frac{1}{2}^0$ für Na-Licht. Ziemlich starke Dispersion der optischen Axen, $v > \varrho$.

Auf Spaltblättchen nach (010) Pleochroïsmus und schwache Absorption. a dunkler rothgelblich, b hellgelb grünlich.

Kubische labile Modification. Aus der wässerigen Lösung dieses Salzes krystallisirt es bei Zimmertemperatur anfangs nur in Oktaëdern; untergeordnet erscheinen an denselben noch {101} und {211}; oft kann man auch längere Zeit die reguläre Modification neben der rhombischen mikroskopisch beobachten, bis mit einem Schlage sämmtliche regulären Krystalle verschwinden und nur die rhombische Form weiter wächst: übrigens halte ich dafür, dass diese kubische labile Form der hexakistetraëdrischen Klasse angehört; ich beobachtete nämlich einige Male unter den Oktaëdern mit (101) und (211) auch Tetraëderdurchkreuzungszwillinge nach (100), welche ebenfalls die Combination des vorherrschenden {111} mit {101} und {211} besassen und beim Weiterwachsen der rhombischen Form ebenso rasch verschwanden wie die Oktaëder.

Aethylisobutylaminplatinchlorid $PtCl_6[NH_2.C_2H_5.C_4H_9]_2$.

Spec. Gew. 1,804 Le Bel.

Dargestellt von J. A. Le Bel (Compt. rend. 1897, **125**, 351), nach welchem die Krystalle rhombisch sind mit dem nahe tetragonalen Axenverhältnisse: $a : b : c = 0{,}998 : 1 : 1{,}160$.

Einen Theil der von ihm dargestellten Krystalle übersandte mir Hr. Le Bel. Diese Krystalle sind zweifellos optisch einaxig und daher wirklich tetragonal resp. ditetragonal bipyramidal.

$$a : c = 1 : 2{,}3285.$$

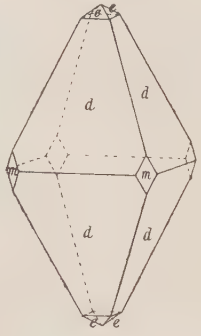
Beobachtete Formen: $d\{101\}$, $m\{110\}$. $d\{101\}$ ist die herrschende Form (s. Fig. 40).

	Berechnet:	Beobachtet:
$d : d = (101) : (10\bar{1}) =$	—	*46° 28′
$d : d = (101) : (\bar{1}01)$	133° 32′	133 31
$d : d = (101) : (011)$	81 3	81 4
$m : d = (110) : (101)$	49 28½	49 28

Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach $\{101\}$; nach $\{001\}$ ist eine, wenn auch sehr unvollkommene Spaltbarkeit zu bemerken.

Optisch einaxig. Doppelbrechung +. Farbe rothgelb. Lebhafter Diamantglanz auf frischen Spaltungsflächen. Die Winkel sind an fünf Krystallspaltstücken, die vollkommen spiegelten, gemessen.

Fig. 40.



Aethylisobutylaminplatinbromid

$PtBr_6[NH_2.C_2H_5.C_4H_9]_2$.

Isomorph dem vorigen. Spec. Gew. 2,440 Ries.

Ditetragonal bipyr. $a : c = 1 : 2{,}2935$.

Beobachtete Formen: $d\{101\}$, $m\{110\}$, $a\{100\}$, $e\{103\}$.

Ausser dem vorherrschenden $\{101\}$ treten noch $\{110\}$, $\{103\}$ auf (Fig. 40). Die schmale Grundkantenabstumpfung konnte ich an einem Krystalle als $\{100\}$ bestimmen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$d : d = (101) : (10\bar{1}) =$	—	*47° 7′
$d : d = (101) : (\bar{1}01)$	132° 53	132 53
$d : d = (101) : (011)$	80 48	80 48
$m : d = (110) : (101)$	49 36	—
$e : e = (103) : (\bar{1}03)$	74 48	74 47
$e : e = (103) : (0\bar{1}3)$	50 52	50 41½

Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach $\{101\}$.

Die von mir untersuchten Krystalle verhielten sich optisch theils einaxig, theils zweiaxig; in letzterem Falle hatte aber die Axenebene an ver-

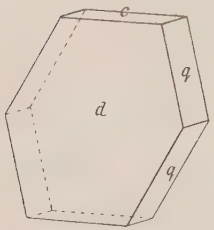
schiedenen Krystallen keine bestimmt orientirte Lage; einzelne Krystalle enthielten Partien von ein- und zweiaxigem Charakter. $2E = 16^0$ ca.; Charakter der Doppelbrechung +.

Aethyl-activ-Amylaminplatinchlorid $PtCl_6(NH_2.C_2H_5.C_5H_{11})_2$.
Dargestellt von Le Bel. Spec. Gew. 1,708 Le Bel.

Hierüber findet sich nur eine Angabe Le Bel's bez. des Axenverhältnisses l. c. Brieflich theilte er mir eine Skizze der von ihm gemessenen Krystalle mit. Ich habe dieselben entsprechend ihrem pseudotetragonalen Charakter aufgestellt. Hierbei wurde sein $\{\bar{2}61\}$ als $q\{011\}$, sein $\{\bar{2}01\}$ als $e\{001\}$ und sein $\{001\}$ als $d\{101\}$ genommen.

Monoklin. $a : b : c = 1{,}0456 : 1 : 2{,}4393$; $\beta = 90^0\,14$.

Fig. 41.



Dieses hier von mir angegebene Axenverhältniss ist aus dem Le Bel'schen berechnet.

Beob. Formen: $d\{101\}$, $r\{10\bar{1}\}$, $e\{001\}$, $q\{011\}$, $s\{012\}$, $\omega\{121\}$, $e\{\bar{1}03\}$, $x\{\bar{1}12\}$, $o\{\bar{1}11\}$, $m\{\bar{1}10\}$. Die von mir aus wässeriger Lösung erhaltenen Krystalle zeigten die einfache Combination Fig. 41 und bisweilen einige andere der von Le Bel beobachteten Formen nur ganz untergeordnet. Le Bel beobachtete übereinstimmend mit dem Vorhandensein eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms in der Verbindung asymmetrische Flächenvertheilung, nämlich $\omega\{121\}$ und $s\{012\}$ nur rechts.

	Berechnet:	Beobachtet Ries:
$c : q = (001) : (011)$	$= 67^0\,42\frac{1}{2}'$	$67^0\,58'$ [1]
$c : d = (001) : (101)$	$66\ 36$	$66\ 35$
$d : r = (101) : (10\bar{1})$	$46\ 25$	—
$c : r = (001) : (\bar{1}01)$	$66\ 59$	—
$c : e = (001) : (\bar{1}03)$	$37\ 58$	$37\ 33$
$d : q = (101) : (011)$	$81\ 20\frac{1}{2}$	$81\ 26$ [1]
$r : q = (\bar{1}01) : (011)$	$81\ 28$	—
$c : s = (001) : (012)$	$50\ 39$	$50\ 56$
$c : x = (001) : (\bar{1}12)$	$59\ 28$	$59\ 27$
$c : o = (001) : (\bar{1}11)$	$73\ 39$	$73\ 30$
$c : m = (001) : (\bar{1}10)$	$90\ 10$	$90\ 25$
$s : x = (012) : (\bar{1}12)$	$36\ 32$	$36\ 5$

Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach $d\{101\}$.

Optische Axenebene $\parallel \{010\}$, auf $d\{101\}$ ist die erste Mittellinie fast senkrecht. Pleochroïsmus durch $\{101\}$ gesehen schwach.

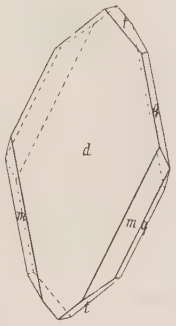
1) Beide Werthe sind etwas zu hoch im Vergleiche zu den aus den Le Bel-schen Angaben berechneten, stimmen aber mit meiner Messung von (001) : (101) sehr gut überein.

Propylisobutylaminplatinchlorid $PtCl_6[NH_2.C_3H_7.C_4H_9]_2$.

Dargestellt von Le Bel. Spec. Gew. 1,702 Le Bel.

Eine Angabe über dessen Axenverhältniss bei Le Bel l. c. Wegen der sehr nahen Beziehungen zu Dipropylaminplatinchlorid ist hier die analoge Aufstellung gewählt.

Fig. 42.



Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 1{,}0954 : 1 : 2{,}6017$; $\beta = 90^0\,16'$.

Beobachtete Formen: $d\{101\}$, $q\{011\}$, $t\{013\}$, $r\{\bar{1}01\}$, $e\{001\}$, $o\{\bar{1}12\}$, $\tau\{\bar{1}03\}$, $s\{\bar{1}23\}$, $\omega\{121\}$, $m\{\bar{1}10\}$.

Habitus etc. wie bei Dipropylaminplatinchlorid (Fig. 31, 32). Einmal wurde die Combination d, q, m, t (Fig. 42) beobachtet.

Die folgenden Winkelangaben sind Aufzeichnungen des Hrn. J. Le Bel entnommen, und hieraus wurden die übrigen Winkel von mir berechnet und verglichen.

	Berechnet:	Beobachtet Le Bel:
$e : q = (001) : (011)$	$= 68^0\,58\frac{1}{2}'$	$69^0\ 3'$
$d : q = (101) : (011)$	$81\ 55\frac{1}{2}$	$81\ 24$
$r : q = (\bar{1}01) : (011)$	$82\ 4$	—
$d : r = (101) : (10\bar{1})$	—	$*45\ 38$
$e : t = (001) : (013)$	—	$*40\ 56$
$d : e = (101) : (001)$	$66\ 57$	$67\ 5$
$e : r = (001) : (\bar{1}01)$	$67\ 24\frac{1}{2}$	—
$t : d = (013) : (101)$	$72\ 48$	$72\ 42$
$d : \tau = (101) : (10\bar{3})$	—	$*74\ 33$
$\tau : e = (\bar{1}03) : (001)$	$38\ 30$	—

Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach $d\{101\}$.

Optische Axenebene $\parallel \{010\}$, auf $\{101\}$ ist die erste Mittellinie fast $\perp$.

Inactives Diamylaminplatinchlorid $PtCl_6[NH_2.C_5H_{11}.C_5H_{11}]_2$.

Von Herrn J. A. Le Bel erhielt ich mehrere Kryställchen, die obige Bezeichnung tragen. Es waren an zweien derselben approximative Messungen möglich. Dieselben zeigten die einfache Combination des Aethylact. Amylaminplatinchlorid (Fig. 41), und auch die Winkelmessungen ergaben ähnliche, nur für $e : d$ stärker abweichende Werthe.

	Beobachtet:	Berechnet:
$e : d = (001) : (101)$	$= 70^0\,50'$	—
$e : q = (001) : (011)$	$68\ 10$	—
$d : q = (101) : (011)$	$82\ 56$	$82^0\,59'$

Optische Axenebene $\parallel \{010\}$. Erste Mittellinie $\perp$ auf $\{101\}$.

Trisubstituirte Chloroplatinate.

Trimethylaminplatinchlorid $PtCl_6[NH.CH_3.CH_3.CH_3]_2$.

Krystalle dieses Salzes wurden beschrieben von Schabus und Luedecke. Dieselben haben keine Angaben über Spaltbarkeit etc. gemacht. Topsøe beschreibt die Krystalle dieser Verbindung als Oktaëder mit untergeordneten Hexaëderflächen. Dieselben besitzen vollkommene Spaltbarkeit nach dem Hexaëder. Sie entstanden nach Topsøe durch Abkühlen heisser Lösungen oder durch langsame Verdunstung derselben bei gewöhnlicher Temperatur. Nachdem auch ich einmal Krystalle dieser hexaëdrisch spaltbaren Modification erhalten hatte, war es mir trotz vielfacher Bemühungen nicht möglich sie wieder darzustellen, auch nicht durch langsame Verdunstung der wässerigen Lösung zwischen 0^0 und -15^0 C. Ich erhielt bei den verschiedensten Bedingungen immer nur Krystalle mit vollkommener oktaëdrischer Spaltbarkeit. Dieselben hatten das spec. Gew. 2,015 und waren als Kubooktaëder ausgebildet, oder das Oktaëder herrschte vor.

$$\omega = 1{,}5862\ (Li),$$
$$1{,}6000\ (Na).$$

Der Werth für Roth ist nur angenähert, da die rothen Strahlen nur ein sehr schwaches Signalbild bei der Messung mittels Refractometer gaben.

Trimethylaminplatinbromid $PtBr_6[NH.CH_3.CH_3.CH_3]_2$.

Spec. Gew. 2,718 Ries. Entsteht unter den gleichen Bedingungen wie die vorige Verbindung. Spaltbarkeit vollkommen nach {111}.

Trimethylaminzinnchlorid $SnCl_6[NH.CH_3.CH_3.CH_3]_2$.

Dargestellt und beschrieben von Th. Hiortdahl, Zeitschr. f. Kr. **6**, 466.

Da Hiortdahl keine Angaben über die physikalischen Eigenschaften machte, stellte ich dieses Salz nochmals dar, um eventuell bei demselben eine hexaëdrisch spaltbare Modification finden zu können, erhielt aber auch hier nur oktaëdrisch spaltbare Krystalle. Dieselben waren Würfel mit untergeordnetem Oktaëder. Letzteres ist manchmal im Gleichgewicht mit dem Hexaëder. Selten ist das Oktaëder ausschliesslich ausgebildet.

Spaltbarkeit unvollkommen nach {111}. Spec. Gew. 1,654 Ries.

Trimethylaminiridiumchlorid $IrCl_6[NH.CH_3.CH_3.CH_3]$.

Beschrieben von Friedel, Compt. rend. 1885, **100**, 112; Ref. Zeitschr. f. Kr. **12**, 638.

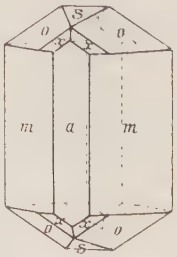
Reguläre Oktaëder.

Dimethyläthylaminplatinchlorid $PtCl_6[NH.CH_3.CH_3.C_2H_5]_2$.

Dargestellt von Le Bel.

Dimorph.

Fig. 43.



I. Modification. Spec. Gew. 1,986 Ries.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}8790 : 1 : 0{,}6670.$$

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $a\{100\}$, $o\{111\}$, $s\{102\}$, $x\{211\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$. Die Krystalle sind oft tafelig nach $a\{100\}$ und etwas verlängert nach der c-Axe. Meist ist $\{110\}$ vorherrschend (Fig. 43). Beim Umkrystallisiren aus Wasser erhielt ich immer eine Combination sämmtlicher oben angegebener Formen, wie sie die Zeichnung veranschaulicht.

		Berechnet:	Beobachtet:
$a : o$	$= (100) : (111) =$	—	*57° 44′
$b : o$	$= (010) : (111)$	—	*62 1
$o : o$	$= (111) : (1\bar{1}1)$	55° 58′	—
$m : o$	$= (110) : (111)$	44 42	44 44
$m : m$	$= (110) : (1\bar{1}0)$	82 38	—
$m : b$	$= (110) : (010)$	48 41	48 50
$a : s$	$= (100) : (102)$	69 13	69 13
$s : o$	$= (102) : (111)$	32 6	32 5
$s : x$	$= (102) : (211)$	40 27	40 27
$x : x$	$= (211) : (2\bar{1}1)$	40 17	40 20
$a : x$	$= (100) : (211)$	38 22	38 23

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach $c\{001\}$. Farbe sattroth.

Optische Axenebene ist $\{001\}$. b ist erste Mittellinie. Dispersion: $\varrho < v$. Messung in α-Bromnaphtalin:

$$2H_a = 76° 21\tfrac{1}{2}' \; Na$$
$$75\ 31 \; Li$$
$$2H_o = 101\ 53 \; Na$$
$$102\ 57 \; Li.$$

Hieraus berechnet sich: $2V_a = 77\ 2 \; Na$

$$76\ 6 \; Li.$$

Doppelbrechung negativ.

II. Kubische (labile) Modification.

Neben der I. Modification erhielt ich öfters beim Auflösen eines Krystalles der rhombischen Modification zahlreiche Oktaëder, an welchen noch $\{101\}$ und $\{211\}$ auftraten. Diese Oktaëder umgaben sich nach einiger Zeit mit einem Hofe doppeltbrechender, rhombischer Prismen, die nach Licht- und Doppelbrechung der rhombischen Modification angehörten. Zuletzt

wurde die ganze oktaëdrische Substanz in ein Aggregat rhombischer Prismen umgewandelt.

Dimethyläthylaminzinnchlorid $SnCl_6[NH.CH_3.CH_3.C_2H_5]_2$.

Spec. Gew. 1,642 bei 17° C. Ries.

Von Herrn Prof. Th. Hiortdahl in Christiania wurde mir eine Anzahl von Krystallen dieser Verbindung in zuvorkommendster Weise zur Untersuchung überlassen.

Krystallsystem: Regulär. Würfel mit untergeordnetem Oktaëder.

Vollkommene Spaltbarkeit nach {111}.

Methyldiäthylaminplatinchlorid $PtCl_6[NH.CH_3.C_2H_5.C_2H_5]_2$.

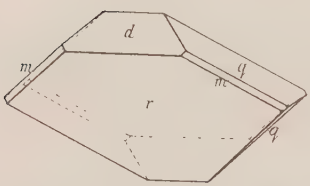
Dimorph.

I. Modification. Dargestellt von Le Bel. Spec. Gew. 1,968 Ries.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}9060 : 1 : 0{,}8457; \ \beta = 98^0\,51\tfrac{1}{2}'.$$

Fig. 44.



Beob. Formen: $r\{\bar{1}01\}$, $q\{011\}$, $d\{101\}$, $m\{110\}$ (Fig. 44). Die Krystalle sind regelmässig dicktafelig nach $\{\bar{1}01\}$, wobei die Combination besteht aus $\{\bar{1}01\}, \{011\}, \{101\}$. $\{110\}$ ist sehr selten. Diese Combination tritt in sehr grossen Krystallen auf. Beim Eindunsten der wässerigen Lösung erhielt ich am Schlusse sehr dünne Täfelchen nach $\{\bar{1}01\}$, an welchen nur noch $\{110\}$ ausgebildet war.

		Berechnet:	Beobachtet:
$m : m$	$= (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*83°40′
$q : q$	$= (011) : (0\bar{1}1)$	—	*79 46
$m : r$	$= (\bar{1}10) : (\bar{1}01)$	—	*62 31
$d : q$	$= (101) : (011)$	53°20′	53 32
$m : d$	$= (110) : (101)$	56 32	56 28
$r : q$	$= (\bar{1}01) : (011)$	58 32	58 30
$d : r$	$= (101) : (\bar{1}01)$	86 1	86 17

Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach $\{110\}$.

Optische Axenebene $\parallel$ 010. Auf $\{101\}$ und $\{\bar{1}01\}$ ist je eine optische Axe sichtbar.

II. Modification. Beschrieben von Th. Hiortdahl, Zeitschr. f. Kr. **6**, 469 (zur Vergleichung hier wiederholt).

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 0{,}7304 : 1 : 0{,}5426;$
$\beta = 91^0\,59'.$

Beobachtete Formen: $p\{110\}$, $c\{001\}$, $o\{111\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$, $q\{021\}$. Letztere Form ist l. c. irrthümlich als $\{011\}$ bezeichnet.

Fig. 45.

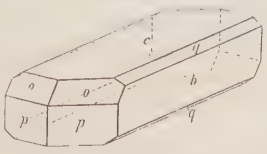
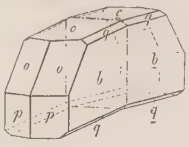


Fig. 46.



		Berechnet:	Beobachtet:
$p : p$	$= (110) : (1\bar{1}0)$	$= 72^0\,14'$	$72^0\,14'$
$b : p$	$= (010) : (110)$	—	*53 53
$b : o$	$= (010) : (111)$	—	*66 49
$o : o$	$= (111) : (1\bar{1}1)$	46 22	46 24
$c : p$	$= (00\bar{1}) : (110)$	—	*91 36
$c : p$	$= (001) : (110)$	88 24	88 $30\frac{1}{2}$
$c : o$	$= (001) : (111)$	41 53	42 6
$o : p$	$= (111) : (110)$	46 32	46 $17\frac{1}{2}$
$c : \omega$	$= (00\bar{1}) : (11\bar{1})$	43 21	43 45 ca.
$b : q$	$= (010) : (021)$	42 36	41 41 ca.

Dimethylamindimethylpropylaminplatinchlorid

$PtCl_6[NH_2.CH_3.CH_3][NH.CH_3.CH_3.C_3H_7]$.

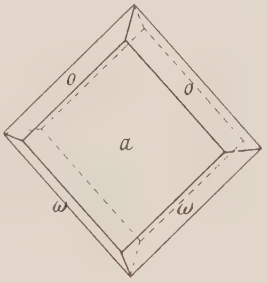
Dargestellt von Le Bel. Spec. Gew. 2,044 Ries.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 1{,}0504 : 1 : 0{,}9909;\ \beta = 95^0\,37'.$

Beobachtete Flächen: $a\{100\}$, $o\{111\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$, $c\{001\}$. Es standen mir nur sechs Krystalle zur Verfügung, von welchen sich drei als brauchbar zu guten Messungen erwiesen. Dieselben waren mehr oder minder dünntafelig nach $\{100\}$ (Fig. 47), auch theilweise verzerrt nach einer Kante von $[111, \bar{1}11]$, in welchem Falle sie prismatischen Habitus hatten.

Fig. 47.



		Berechnet:	Beobachtet:
$o : o$	$= (111) : (1\bar{1}1)$	$=$ —	$*68^0\,48'$
$o : a$	$= (111) : (100)$	—	*53 23
$o : \omega$	$= (111) : (\bar{1}11)$	—	*67 44
$\omega : \omega$	$= (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$74^0\,7'$	74 15
$o : c$	$= (111) : (001)$	51 14	51 14
$\omega : c$	$= (\bar{1}11) : (001)$	56 22	56 24
$o : \omega$	$= (111) : (11\bar{1})$	72 24	72 $19\frac{1}{2}$

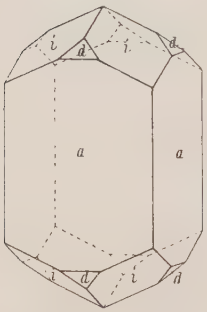
Sehr deutliche Spaltbarkeit nach $\{111\}$.

Farbe röthlichgelb; Axenebene {010}, durch (100) ist im convergenten Lichte das Bild einer optischen Axe sichtbar.

Methyläthylpropylaminplatinchlorid $PtCl_6[NH.CH_3.C_2H_5.C_3H_7]_2$.

Spec. Gew. 1,882 Ries. Dargestellt von Le Bel.

Fig. 48.



Krystallsystem: Ditetragonal bipyramidal.

$$a : c = 1 : 0{,}9149.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $d\{101\}$, $i\{112\}$. Das Prisma zweiter Stellung ist die herrschende Form. {101} und {112} erscheinen meist im Gleichgewichte, manchmal herrscht {112} vor (Fig. 48). Die Flächen spiegelten schlecht. Die folgenden Mittel der Winkelwerthe sind an fünf verhältnissmässig gut spiegelnden Krystallen beobachtet worden.

		Berechnet:	Beobachtet:
$i : i$	$= (112) : (\bar{1}\bar{1}2) =$	—	*65° 48′
$a : i$	$= (100) : (112)$	67° 24½′	67 25
$i : d$	$= (112) : (101)$	28 30½	—
$d : d$	$= (101) : (\bar{1}01)$	84 55	—

Spaltbarkeit unvollkommen bis ziemlich vollkommen nach {100}.

Farbe roth. Pleochroïsmus und Absorption schwach. c dunkelroth, a hellgelblich. Doppelbrechung schwach und +.

Beim Erhitzen konnte ich keine Umwandlung bemerken.

Triäthylaminplatinchlorid $PtCl_6[NH.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5]_2$.

Spec. Gew. 1,903 Ries.

Beschrieben von Topsøe, Wiener Akad. 1876, **73** (II) 405; Ref. Zeitschr. f. Kr. **8**, 265. Wegen der sehr nahen Beziehungen zum regulären Dodekaëder wählte ich eine neue Aufstellung dieser Verbindung.

Fig. 49.

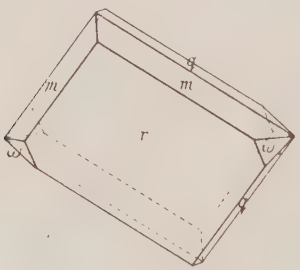
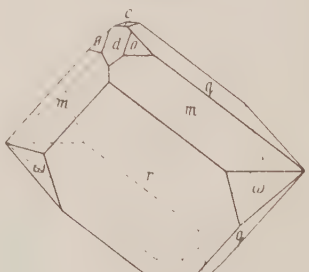


Fig. 50.



Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}0028 : 1 : 0{,}9322; \quad \beta = 99° 37'.$$

Beobachtete Formen: $r\{101\}$, $d\{\bar{1}01\}$, $q\{011\}$, $m\{110\}$, $c\{001\}$, $o\{\bar{1}11\}$, $\omega\{\bar{1}\bar{1}1\}$. Die Krystalle sind immer tafelig nach r. Ausser diesem waren an Topsøe's Krystallen noch vorhanden q, m im Gleichgewichte und ω klein ausgebildet (Fig. 49). Aus wässeriger heisser Lösung erhielt ich Krystalle, an denen sämmtliche oben angegebenen Formen entwickelt waren, wie Fig. 50 zeigt.

	Berechnet:	Beobachtet Topsøe:
$d : r = (\bar{1}01) : (\bar{1}0\bar{1}) =$	84°29′	84°29′
$q : m = (011) : (\bar{1}10)$	—	*55 $23\frac{1}{2}$
$r : q = (\bar{1}0\bar{1}) : (011)$	—	*59 37
$d : q = (\bar{1}01) : (011)$	54 $28\frac{1}{2}$	—
$r : m = (10\bar{1}) : (\bar{1}10)$	64 $59\frac{1}{2}$	64 58
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	85 $13\frac{1}{2}$	85 12
$m : m = (\bar{1}10) : (1\bar{1}0)$	—	*90 $40\frac{1}{2}$
$m : d = (\bar{1}10) : (\bar{1}01)$	58 47	58 48
$q : m = (011) : (\bar{1}\bar{1}0)$	66 43	66 40
$q : m = (011) : (1\bar{1}0)$	113 17	113 19
$r : \omega = (\bar{1}0\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}1)$	36 42	36 47
$\omega : \omega = (\bar{1}\bar{1}1) : (11\bar{1})$	106 36	106 39
$\omega : q = (\bar{1}\bar{1}1) : (011)$	35 53	35 45
$\omega : m = (11\bar{1}) : (\bar{1}10)$	40 11	40 9
$\omega : q = (11\bar{1}) : (011)$	90 3	90 0
$\omega : m = (\bar{1}\bar{1}1) : (\bar{1}10)$	85 4	85 0

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach $r\{10\bar{1}\}$ und fast ebenso vollkommen nach $d\{\bar{1}01\}$.

Röthlichgelbe Farbe. Axenebene $\parallel \{010\}$; auf $d(\bar{1}01)$ und $r(\bar{1}0\bar{1})$ ist das Bild je einer optischen Axe im convergenten Lichte sichtbar.

Triäthylaminplatinbromid $PtBr_6[NH.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5]_2$.

Beschrieben von Topsøe l. c. Ich wählte eine Aufstellung wie bei der analogen Chloridverbindung.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}9902 : 1 : 0{,}9287; \quad \beta = 101^\circ 2\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen: $r\{\bar{1}01\}$, $d\{\bar{1}01\}$, $m\{\bar{1}10\}$, $q\{011\}$, $\omega\{\bar{1}\bar{1}1\}$, $o\{\bar{1}11\}$. Die Krystalle sind nach Topsøe entweder kurzprismatisch nach der c-Axe oder besitzen den bei Diäthylaminplatinbromid bereits beschriebenen rhomboëderähnlichen Habitus. Topsøe beobachtete hier auch $x\{\bar{1}21\}$, welches an der von ihm untersuchten Chloridverbindung nicht aufgetreten war.

	Berechnet:	Beobachtet Topsøe:
$q : q = (011) : (01\bar{1}) =$	95°47½′	95°21½′
$m : m = (\bar{1}10) : (\bar{1}\bar{1}0)$	—	*91 38
$q : r = (011) : (\bar{1}0\bar{1})$	—	*60 $33\frac{1}{2}$
$q : m = (011) : (\bar{1}10)$	55 $10\frac{1}{2}$	55 11
$r : m = (10\bar{1}) : (\bar{1}10)$	—	*64 16

	Berechnet:	Beobachtet Topsøe:
$q : x = (011) : (121)$	$= 27^0\ 5'$	$27^0 12'$
$m : x = (110) : (121)$	$28\ 5\frac{1}{2}$	$28\ 20$
$r : x = (\bar{1}01) : (121)$	$87\ 38\frac{1}{2}$	$87\ 30$
$d : m = (101) : (110)$	$57\ 13\frac{1}{2}$	$57\ 15$
$d : q = (101) : (011)$	$54\ 22$	$54\ 17\frac{1}{2}$
$q : m = (011) : (\bar{1}10)$	$68\ 24\frac{1}{2}$	$68\ 28$
$\omega : m = (11\bar{1}) : (110)$	$40\ 14$	$40\ 13$
$\omega : q = (\bar{1}11) : (011)$	$37\ 16$	$37\ 19$
$r : \omega = (\bar{1}01) : (\bar{1}11)$	$36\ 29$	$36\ 32$
$\omega : \omega = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$72\ 57\frac{1}{2}$	$72\ 58$
$r : d = (\bar{1}01) : (101)$	$86\ 16\frac{1}{2}$	$86\ 13\frac{1}{2}$
$d : x = (101) : (121)$	$50\ 37\frac{1}{2}$	$50\ 32\frac{1}{2}$

Wegen der grossen Aehnlichkeit der Krystallform der folgenden Verbindung mit einem regulären Rhombendodekaëder und den nahen krystallographischen Beziehungen zu anderen Di- und Triäthylaminplatinchloriden halte ich eine kurze Angabe über die wichtigsten krystallographischen Daten dieses Salzes an diesem Orte für geboten.

Aethylenteträthylphosphaminplatinchlorid $PtCl_6 \begin{matrix} NH=(C_2H_5)_2 \\ > C_2H_4 \\ PH=(C_2H_5)_2 \end{matrix}$.

Dargestellt von A. W. Hofmann, gemessen von Q. Sella l. c. S. 392.

Monoklin sphenoïdisch.

$$a : b : c = 0{,}9986 : 1 : 0{,}9934; \quad \beta = 93^0\ 8'.$$

Beobachtete Formen: $m\{110\}$ resp. $\{1\bar{1}0\}$, $a\{100\}$, $c\{001\}$, $q\{011\}$ resp. $\{0\bar{1}1\}$. Immer vorhanden sind $(1\bar{1}0)$, $(\bar{1}\bar{1}0)$, (011) und $(01\bar{1})$; bisweilen tritt zu dieser Combination noch die Fläche $\{001\}$ (Fig. 51). Die erstere Combination hat das Aussehen

Fig. 51.

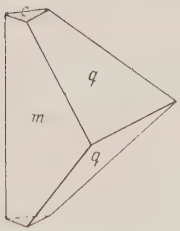


Fig. 52a.

Fig. 52b.

rechtwinkeliger Tetraëder, wie sie aus rhombendodekaëdrisch spaltbaren Mineralien durch Spaltung erhalten werden können. Daneben kommen vor dreieckige Tafeln nach $c\{001\}$, mit welchem ausser $a\{100\}$ gewöhnlich $(\bar{1}\bar{1}0)$, $(1\bar{1}0)$, (011) und $(01\bar{1})$ ausgebildet sind (Fig. 52a). Ein Krystall hatte dagegen neben $\{001\}$ und $a\{100\}$ noch (110) und $(\bar{1}10)$, sowie $(0\bar{1}1)$ und $(0\bar{1}\bar{1})$ ausgebildet (Fig. 52b).

	Berechnet:	Beobachtet Sella:
$a : c = (100) : (001)$	$= \quad —$	$*86^0 52'$
$a : m = (100) : (1\bar{1}0)$	$44^0 55'$	$45\ 8$
$a : q = (100) : (0\bar{1}1)$	$87\ 47$	$87\ 38$

	Berechnet:	Beobachtet Sella:
$c : m = (001) : (1\bar{1}0)$	$= 87^0 47'$	$87^0 53'$
$c : q = (001) : (0\bar{1}1)$	44 46	44 47
$m : m = (1\bar{1}0) : (\bar{1}10)$	—	*90 10
$m : q = (1\bar{1}0) : (0\bar{1}1)$	58 21	58 5
$m : q = (1\bar{1}0) : (0\bar{1}\bar{1})$	61 59	62 11
$q : q = (0\bar{1}1) : (0\bar{1}\bar{1})$	—	*90 29

Spaltbarkeit wegen zu geringer Grösse nicht beobachtet.
Farbe orangeroth. Parallele Auslöschung in der Zone [100, 001].

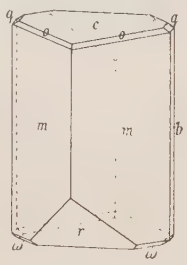
Diäthylpropylaminplatinchlorid $PtCl_6 . NH.C_2H_5.C_2H_5.C_3H_7]_2$.

Dargestellt von Le Bel. Spec. Gew. 1,805 Ries.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}7612 : 1 : 0{,}52006;$$
$$\beta = 102^0 31'.$$

Fig. 53.



Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $c\{001\}$, $r\{\bar{2}01\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$, $q\{011\}$, $b\{010\}$, $o\{111\}$ (Fig. 53). Langprismatische Krystalle. Von den Endflächen sind (001) und ($\bar{2}01$) vorherrschend. Auch ($\bar{1}11$) tritt bisweilen gross ausgebildet auf. Die gewöhnliche Combination besitzt alle oben aufgezählten Formen mit Ausnahme von (111). Letzteres tritt nur selten auf.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : r = (001) : (\bar{2}01)$	$= 62^0 11'$	$62^0 12'$
$r : m = (\bar{2}01) : (\bar{1}10)$	52 $16\frac{1}{2}$	52 16
$r : \omega = (\bar{2}01) : (\bar{1}\bar{1}1)$	34 17	34 12
$m : c = (110) : (001)$	—	*79 59
$c : \omega = (001) : (\bar{1}\bar{1}1)$	44 32	44 32
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	—	*73 14
$m : b = (110) : (010)$	53 23	—
$\omega : \omega = (\bar{1}\bar{1}1) : (\bar{1}11)$	50 16	50 12
$c : q = (001) : (011)$	—	*26 55
$m : q = (110) : (011)$	34 38	—
$q : \omega = (011) : (\bar{1}11)$	34 7	33 59
$c : o = (001) : (111)$	35 $35\frac{3}{4}$	35 26
$q : o = (011) : (111)$	28 40	28 32
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	41 17	—

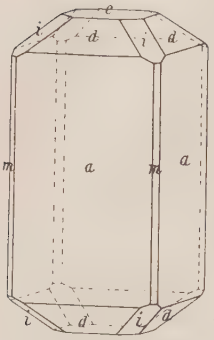
Vollkommene Spaltbarkeit nach $m\{110\}$, ziemlich vollkommen nach $c\{001\}$.

Die hellgelbroth gefärbten Krystalle sind diamantglänzend. Auf $\{001\}$ steht die eine der optischen Axen annähernd $\perp$. $2E =$ ca. 85^0. Dispersion sehr stark, $\varrho < v$. Doppelbrechung negativ. Die erste Mittellinie liegt im stumpfen Axenwinkel und bildet mit c einen Winkel von 31^0.

Methyldipropylaminplatinchlorid $PtCl_6[NH.CH_3.C_3H_7.C_3H_7]_2$.

Dargestellt von Le Bel. Spec. Gew. 1,737 Ries.

Fig. 54.



Ditetragonal bipyramidal.

$$a : c = 1 : 0{,}9190.$$

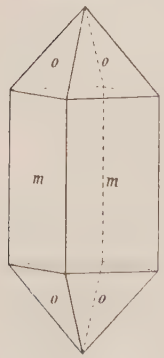
Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $d\{101\}$, $i\{112\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $n\{120\}$. Es lagen mir von diesem Salze sehr schöne und grosse Krystalle vor. $\{100\}$ und $\{001\}$ sind an denselben die herrschenden Formen (Fig. 54); rasche Krystallisationen erzeugen langprismatische Krystalle, an welchen nur $\{100\}$ und $\{101\}$ vorhanden sind. $\{120\}$ bisweilen in sehr schmalen Flächen. Im Gegensatze zu Aethyldipropylaminplatinchlorid nicht unzersetzt schmelzbar.

		Berechnet:	Beobachtet:
$c : d$	$= (001) : (101)$	$= 42^0\,35'$	$42^0\,32'$
$d : i$	$= (101) : (112)$	$28\ 35$	$28\ 33$
$c : i$	$= (001) : (112)$	—	$*33\ \ 1$
$i : i$	$= (112) : (1\bar{1}2)$	$45\ 19\frac{1}{2}$	$45\ 18\frac{1}{2}$
$a : n$	$= (100) : (120)$	$63\ 26\frac{1}{2}$	$63\ 31$
$d : o$	$= (101) : (111)$	$34\ \ 5$	—

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach $a\{100\}$.

Auf frischen Flächen starker Diamantglanz. Farbe in dickeren Krystallen blutroth, in dünnen Partieen gelbroth. Doppelbrechung mässig und +. Der Pleochroïsmus ist im Gegensatze zu Aethyldipropylaminplatinchlorid sehr lebhaft. a hellgelb, c dunkler roth.

Fig. 55.



Methyldiisopropylaminplatinchlorid

$PtCl_6[NH.CH_3.C_3H_7.C_3H_7]_2$.

Dargestellt von Le Bel. Spec. Gew. 1,832 Ries.

Rhombisch bipyramidal.

$$0{,}7393 : 1 : 1{,}1388.$$

Beobachtete Flächen: $m\{110\}$, $o\{111\}$. Röthliche, trübe Krystalle, an welchen nur Prisma und Pyramide vorhanden ist (Fig. 55). Es waren nur zwei Kryställchen zu Messungen verwendbar.

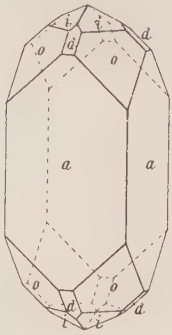
		Berechnet:	Beobachtet:
$m : n$	$= (110) : (1\bar{1}0)$	$=$ —	$*72^0\,57'$
$o : o$	$= (111) : (\bar{1}11)$	—	$*90\ 56$
$o : o$	$= (111) : (1\bar{1}1)$	$63^0\,36\frac{1}{2}'$	$63\ 41$
$m : o$	$= (111) : (110)$	$27\ 34$	$27\ 27$

Spaltbarkeit nach $\{110\}$ unvollkommen.

Aethyldipropylaminplatinchlorid $PtCl_6[NH.C_2H_5.C_3H_7.C_3H_7]_2$.

Dimorph.

Fig. 56.



I. Modification. Dargestellt von Le Bel.
Spec. Gew. 1,726 Ries.

Ditetragonal bipyramidal.

$$a : c = 1 : 0{,}9094.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $o\{111\}$, $d\{101\}$, $i\{112\}$. Die Verbindung krystallisirt in sehr grossen Krystallen, theils mit sämmtlichen angegebenen Flächen (Fig. 56), theils nur mit Prisma und primärer Bipyramide.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : d = (100) : (101)$	$= 47^0 43'$	$47^0 41'$
$d : o = (101) : (111)$	33 56	34 2
$d : d = (101) : (\bar{1}01)$	84 34	84 44
$i : o = (112) : (111)$	19 24	19 23
$i : d = (112) : (101)$	28 24	28 19
$i : i = (112) : (1\bar{1}2)$	—	*44 58
$i : i = (112) : (\bar{1}\bar{1}2)$	65 29	65 32

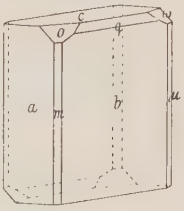
Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach $\{100\}$.

Lebhafter Diamantglanz; Farbe dickerer Krystalle blutroth, sonst gelblichroth. Pleochroïsmus sehr schwach, c dunkelroth, a etwas mehr hellgelblich. Doppelbrechung mässig und +.

Beim Erhitzen wandelt sich die Verbindung in eine II. Modification um. Der Umwandlungspunkt ist bei 107° C. gelegen. Beim Abkühlen tritt infolge Verzögerung die erste tetragonale Form erst zwischen 78° und 88° C. wieder auf.

Tripropylaminplatinchlorid $PtCl_6[NH.C_3H_7.C_3H_7.C_3H_7]_2$.

Fig. 57.



Dimorph.

I. Modification. Dargestellt von Le Bel.
Spec. Gew. 1,649 Ries.

Triklin. $a : b : c = 1{,}1753 : 1 : 0{,}94608$;
$\alpha = 86^0 35'$, $\beta = 94^0 46\frac{1}{2}'$, $\gamma = 83^0 54'$.

Beobachtete Formen; $a\{100\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $c\{001\}$, $q\{011\}$, $o\{112\}$, $\omega\{\bar{1}12\}$. Habitus der Krystalle prismatisch nach der zur c-Axe gewählten Richtung. Aus Methylalkohol erhält man die Krystalle mit sämmtlichen oben aufgezählten Flächen (Fig. 57). Dieselben spiegeln sehr gut, indess weichen die Werthe der einzelnen

Winkelablesungen, besonders in der Prismenzone, erheblich von einander ab; bisweilen beträgt die Abweichung fast 30′. Im Folgenden sind die Mittelwerthe aus den Messungen von sieben Krystallen angegeben.

		Berechnet:	Beobachtet:
$a : m$	$= (100) : (110)$	$= 47^0\,24'$	$47^0\,16'$
$m : b$	$= (110) : (010)$	$49\ \ 4$	$48\ 52$
$b : \mu$	$= (010) : (\bar{1}10)$	$42\ 26$	$42\ 44$
$\mu : a$	$= (\bar{1}10) : (\bar{1}00)$	$41\ \ 6$	$41\ 16$
$m : \mu$	$= (110) : (1\bar{1}0)$	—	$*88\ 30$
$\mu : c$	$= (1\bar{1}0) : (001)$	—	$*83\ 48$
$c : \omega$	$= (001) : (\bar{1}12)$	$33\ 33$	$33\ 50$
$\omega : \mu$	$= (\bar{1}12) : (\bar{1}10)$	$62\ 39$	$62\ 35$
$c : o$	$= (001) : (112)$	—	$*29\ 24$
$o : m$	$= (112) : (110)$	$60\ \ 5$	$60\ \ 9$
$c : m$	$= (001) : (110)$	—	$*89\ 29$
$b : c$	$= (0\bar{1}0) : (001)$	$85\ \ 6\frac{1}{2}$	$85\ 21$
$o : b$	$= (112) : (010)$	—	$*74\ 56$
$\mu : o$	$= (1\bar{1}0) : (11\bar{2})$	$83\ 54\frac{1}{2}$	$83\ 54\frac{1}{2}$
$o : q$	$= (112) : (011)$	$29\ 44$	$29\ 43$
$a : o$	$= (100) : (112)$	$66\ \ 0$	$65\ 51$
$o : \omega$	$= (112) : (\bar{1}12)$	$44\ \ 0$	$44\ 12$

Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach {100} und {010}, wenig vollkommen bis deutlich nach {$\bar{1}$12}.

II. Modification. Erhalten aus warmer, wässeriger Lösung über 30° C. Spec. Gew. 1,568 Ries.

Die Krystalle sind stark diamantglänzend, werden aber nach Entnahme aus der warmen Lösung mehr oder weniger schnell trübe. Manche halten sich einige Tage unverändert.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}4829 : 1 : 0{,}4388.$$

Beobachtete Formen: $o\{111\}$, $\chi\{031\}$, $x\{331\}$. o und χ sind vorherrschend und geben den Krystallen das Aussehen einer hexagonalen Bipyramide.

		Berechnet:	Beobachtet:
$o : o$	$= (111) : (11\bar{1})$	$=$ —	$*89^0\,29'$
$o : o$	$= (111) : (1\bar{1}1)$	$35^0\,58'$	$36\ \ 8$
$\chi : \chi$	$= (031) : (03\bar{1})$	—	$*74\ 27$
$o : x$	$= (111) : (331)$	$26\ 27\frac{1}{2}$	$26\ 22\frac{1}{2}$
$\chi : o$	$= (031) : (111)$	$47\ 48$	$47\ 50$

Vollkommene Spaltbarkeit nach $b\{010\}$.

Aethylpropylisobutylaminplatinchlorid $PtCl_6[NH.C_2H_5.C_3H_7.C_4H_9]_2$.

Dargestellt von Le Bel. Spec. Gew. 1,732 Ries.

Fig. 58.

Tetragonal bipyramidal.

$$a : c = 1 : 0{,}91705.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $d\{201\}$, $q\{101\}$. An den prismatischen Krystallen tritt immer $\{201\}$ (Fig. 58) auf; $\{101\}$ ist ganz selten. Oefters haben die Krystalle spitzpyramidalen Habitus infolge wiederholter Oscillation von $\{201\}$ und $\{100\}$. Da die Pyramidenflächen immer etwas gekrümmt sind, habe ich in den folgenden Winkelangaben das Mittel aus den Messungen an sechs Krystallen angegeben.

	Berechnet:	Beobachtet:
$d : d = (201) : (\bar{2}01) =$	—	$*122^0\,48'$
$d : d = (201) : (021)$	$76^0\,45'$	76 51

Spaltbarkeit nach $\{100\}$ unvollkommen.

Sehr lebhafter Diamantglanz; Doppelbrechung +.

Aethyldiisobutylaminplatinchlorid $PtCl_6[NH.C_2H_5.C_4H_9.C_4H_9]_2$.

Dimorph.

I. Modification. Dargestellt von Le Bel. Spec. Gew. 1,680 Ries.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}0490 : 1 : 0{,}6237; \quad \beta = 91^0\,40'.$$

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $d\{101\}$, $r\{\bar{1}01\}$, $q\{011\}$, $o\{111\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$. Krystalle von prismatischem Habitus und rhombischem Aussehen. Gewöhnliche Combination m, d, r, q. Die beiden Hemidomen

Fig. 59.

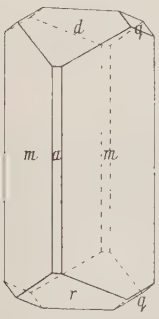


Fig. 60.

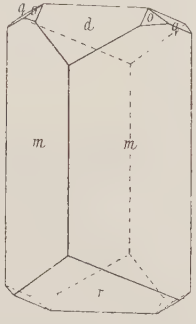
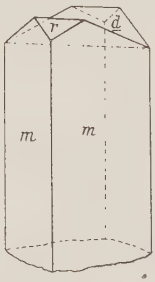


Fig. 61.



und das Klinodoma öfters im Gleichgewicht, wodurch die Combination tetragonalen Habitus erhält. Meistens herrschen jedoch die Hemidomen (Fig. 59) oder eines derselben vor.

Bei rascher Verdunstung des Methylalkohols, in welchem das Salz sehr leicht löslich ist, erhält man regelmässig m, d, r. Lässt man die Lösungsmittel Aethyl- oder Methylalkohol rasch verdunsten, so erhält man sehr prachtvoll glänzende grosse Krystalle; infolge zahlreicher Knickungen sind die Prismenflächen zu Messungen unbrauchbar. Aus heisser wässeriger oder alkoholischer Lösung erhält man durch sehr langsame Abkühlung gut messbare Krystalle, an welchen neben m, d, r, q auch o ausgebildet ist (Fig. 60). Die Krystalle sind öfters Zwillinge nach $a\{100\}$ (Fig. 61). Mikroskopisch wurden auch Zwillinge nach einem der beiden Hemidomen beobachtet.

Die Krystalle verlieren vor der Goniometerlampe ziemlich rasch ihren Glanz und bedecken sich mit einem graulichen Schleier. Acht Krystalle wurden gemessen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*92° 43′
$a : d = (100) : (101)$	58° 3′	58 6
$d : r = (101) : (\bar{1}01)$	61 27	61 26½
$r : a = (\bar{1}01) : (\bar{1}00)$	60 30	—
$m : d = (1\bar{1}0) : (101)$	—	*68 35
$d : q = (101) : (01\bar{1})$	42 53	42 51
$m : r = (\bar{1}10) : (\bar{1}01)$	—	*70 8
$r : q = (\bar{1}01) : (0\bar{1}1)$	43 26	43 31
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	63 53	63 40
$q : b = (011) : (010)$	58 2½	—
$o : d = (111) : (101)$	27 53½	27 54
$m : o = (110) : (111)$	48 36	48 29
$q : o = (011) : (111)$	51 14	51 20

Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach $m\{110\}$.

Starker Diamantglanz auf frischen Flächen. Farbe auch an kleineren Krystallen blutroth, an dickeren dunkelroth. Optische Axenebene $\parallel \{010\}$. $2E = 102°$. Sehr starke Dispersion, $\varrho < v$. Doppelbrechung ziemlich stark. Lebhafter Pleochroïsmus auf m: Schwing. $\parallel c$ orangeroth, dazu senkrecht hellgelb mit grünlichem Ton.

Erwärmt man das Salz, so wandelt es sich momentan wie das Tripropylaminplatinchlorid in eine citronengelb gefärbte Modification um. Der Umwandlungspunkt liegt bei 78° C. Ob diese Modification mit der folgenden von mir beschriebenen identisch ist, konnte ich nicht entscheiden, da die Krystalle bei der Umwandlung undurchsichtig werden.

II. Modification. Spec. Gew. 1,563 Ries.

Beim langsamen Abkühlen einer gesättigten heissen Lösung des Salzes erhielt ich rothe, lebhaft glänzende und durchsichtige Krystalle von folgender Form:

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}9470 : 1 : 2{,}5670.$$

Beobachtete Formen: $d\{101\}$, $q\{011\}$, $c\{001\}$ (Fig. 62). Die Krystalle sind spitzpyramidal und haben das Ansehen spitzer tetragonaler Pyramiden. Die Basis ist gewöhnlich vorhanden, meistens klein, bisweilen auch gross, so dass die Form dicktafelig erscheint; häufig sind auch Verzerrungen, bei welchen die unteren Domen klein und die oberen sehr gross auftreten. Bei raschem Abkühlen der heiss gesättigten Lösung erhält man Zwillinge nach (110) (Fig. 63).

Fig. 62.

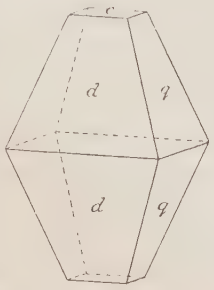
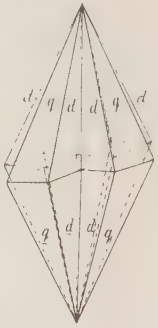


Fig. 63.



Die Flächen spiegelten schlecht.

	Berechnet:	Beobachtet:
$d : d = (101) : (10\bar{1}) =$	—	*40°30′
$q : q = (011) : (01\bar{1})$	—	*42 34
$d : q = (101) : (011)$	82°47′	82 23

Spaltbarkeit nach {001} ziemlich vollkommen, weniger vollkommen nach {010}.

Doppelbrechung +, schwächer als bei der monoklinen Modification. Die Dispersion ist stark; $\varrho > v$. $2E = 110°$ ca. (geschätzt).

Diese Modification ist unbeständig; wenn die Lösung, aus der dieselbe auskrystallisirt, sich unter 30° abkühlt, verschwinden die zuerst gebildeten Krystalle und treten die monoklinen auf; auch die aus der warmen Lösung entnommenen rhombischen Krystalle wandeln sich ziemlich rasch um und werden undurchsichtig und feinfaserig.

Propyldibutylaminplatinchlorid $PtCl_6[NH.C_3H_7.C_4H_9.C_4H_9]_2$.

Die im Folgenden beschriebenen Krystalle wurden mir mit obiger Bezeichnung versehen von Hrn. J. A. Le Bel übersendet. Spec. Gew. 1,706. Dasselbe differirt also nur um vier Einheiten der dritten Decimalstelle von dem specifischen Gewichte des Propylisobutylaminplatinchlorids, während regelmässig die Verbindungen mit tertiären Aminen ein um so geringeres specifisches Gewicht besitzen als die Verbindungen der secundären Amine, je grössere Alkoholradicale ins Molekül eingetreten sind. Infolge dieser grossen Aehnlichkeit der specifischen Gewichte zweier Körper, die der gleichen pseudotetragonalen Krystallreihe angehören, vermuthe ich, dass

fraglicher Körper das Chloroplatinat eines secundären Amins ist, vielleicht das von Propyl-secundär-Butylamin.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}0717 : 1 : 2{,}6101; \quad \beta = 91^{0}\,5'.$$

Beobachtete Formen: $d\{101\}$, $q\{011\}$, $c\{001\}$, $s\{\bar{1}23\}$, $o\{\bar{1}12\}$, $r\{\bar{1}01\}$. Nach $d\{101\}$ dünntafelige Krystalle (siehe Figg. 31, 32). c, s und o nur untergeordnet.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : r = (001) : (\bar{1}01) =$	—	*68°56′
$c : d = (001) : (101)$	66°45′	66 52
$d : q = (101) : (011)$	—	*81 54
$c : q = (001) : (011)$	—	*69 2
$q : s = (011) : (\bar{1}23)$	24 2	24 2
$q : o = (011) : (\bar{1}12)$	38 52	38 46

Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach $d\{101\}$.

Optische Axenebene $\parallel \{010\}$. Auf $\{101\}$ ist die erste Mittellinie fast senkrecht.

Tetrasubstituirte Chloroplatinate.

Tetramethylammoniumplatinchlorid $PtCl_6[N(CH_3)_4]_2$.

Beschrieben von Lüdecke l. c. 19, Topsøe l. c. Spec. Gew. 1,811 Ries.

Reguläre Oktaëder mit untergeordneten Hexaëderflächen.

Spaltbarkeit vollkommen nach $\{111\}$.

Tetraäthylammoniumplatinchlorid $PtCl_6[N(C_2H_5)_4]_2$.

Beschrieben von Müller, Ann. d. Chem. u. Phys. **93**, 273; Schabus, Ber. d. Wiener Akad. 1855 und Topsøe l. c.

Durch langsame Abkühlung heisser wässeriger Lösungen erhielt ich kubooktaëderähnliche grosse Krystalle. Dieselben waren, wie eine Untersuchung im parallelen polarisirten Lichte erwies, durchgängig aus Zwillingslamellen zusammengesetzt. Die meisten dieser Lamellen besassen ziemlich starke Doppelbrechung, und ein Theil dieser stark doppeltbrechenden Lamellen zeigte im convergenten polarisirten Lichte das Interferenzbild der Axenebene; unter die stark doppeltbrechenden Lamellen waren sehr vereinzelt sehr schwach doppeltbrechende, scheinbar einer anderen Modification angehörige, eingesprengt. Dieselben zeigten im convergenten polarisirten Lichte bald das Interferenzbild eines zweiaxigen, bald eines scheinbar einaxigen Krystalles; im letzteren Falle erwiesen aber die ziemlich starken Dispersionsfarben der abwechselnden Quadranten der Interferenzfigur den optisch zweiaxigen Charakter. Beiderlei Lamellen gehören derselben monoklinen Modification an, und der so charakteristisch hervortretende starke Unter-

schied der Doppelbrechung ist die Folge der Zwillingsbildung unter Winkeln von annähernd 90°. Endlich traten in den Krystallen vollständig isotrope Lamellen auf; dieselben waren manchmal ziemlich gross und durchzogen von doppeltbrechenden Leisten, die sich unter annähernd 90° kreuzten und der monoklinen Modification angehörten. Die doppeltbrechenden Leisten waren nach einigen Tagen bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls isotrop geworden. Wurde ein Spaltblättchen, das ausschliesslich aus doppeltbrechenden monoklinen Lamellen zusammengesetzt war, erwärmt, so wurde es plötzlich isotrop, beim Abkühlen traten wiederum, aber meist in grösserer oder geringerer Zahl wie anfangs, die doppeltbrechenden Lamellen auf. Eine bestimmte Temperatur für die Umwandlung war aber nicht constatirbar. In einem Falle erfolgte die Umwandlung erst bei 99° C., in anderen bei bedeutend niedrigerer Temperatur, etwa 30—50° C. und in anderen Fällen, wie oben bereits erwähnt, bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wärmezufuhr.

I. Modification. Spec. Gew. 1,776 Ries.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 0{,}9875 : 1 : 0{,}9348$; $\beta = 90° 46'$ Topsøe.

Beobachtete Formen: $o\{111\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$, $c\{001\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$. Kubooktaëderähnlich oder tafelig nach $\{111\}$ oder $\{\bar{1}11\}$. Topsøe scheint homogen zusammengesetzte Krystalle untersucht zu haben, da er von der Zwillingsbildung, die so auffallend im polarisirten Lichte sich bemerklich macht, nichts erwähnt und nur angiebt, nach dem optischen Befunde seien die Krystalle monoklin. Die Zwillingslamellirung tritt an meinen Krystallen auch äusserlich hervor durch die feine Streifung der Krystallflächen. Auf den drei quadratähnlichen Pinakoïden geht die Streifung parallel und diagonal zu den die Pinakoïde begrenzenden Kanten. Auf den Pyramidenflächen ist die Streifung nicht so deutlich; sie erscheint hier, wenn sichtbar, als Streifung parallel den Polkanten der Pyramiden, ebenso auch parallel den Grundkanten dieser Flächen. Hieraus folgt, dass die Zwillingsebenen $\{101\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{011\}$ und $\{110\}$ sind, also Dodekaïdflächen.

	Berechnet:	Beobachtet Topsøe:
$o : c = (111) : (001) =$	—	*52° 43′ ± 12′
$\omega : c = (11\bar{1}) : (00\bar{1})$	—	*53 25 ± 12
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	67° 59′	68 4 ± 11
$\omega : \omega = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1})$	—	*68 42 ± 8
$a : o = (100) : (111)$	54 57	54 54 ± 11
$a : \omega = (100) : (11\bar{1})$	55 39	55 44 ± 15
$a : c = (100) : (001)$	89 14	89 23 ± 7

Spaltbarkeit vollkommen nach $\{111\}$ und $\{11\bar{1}\}$.

Orangegelb, diamantglänzend. Doppelbrechung mittelstark, negativ. Axenwinkel sehr klein, Dispersion stark, $v < \varrho$.

II. Modification. Regulär. Entsteht aus der ersten, besonders beim Erwärmen. Farbe tief blutroth.

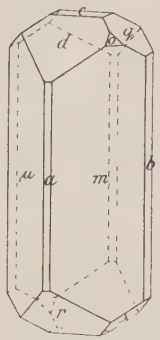
Tetrapropylammoniumplatinchlorid $PtCl_6[N(C_3H_7)_4]_2$.

Dargestellt von Ries aus von Kahlbaum bezogenem Tetrapropylammoniumjodid.

Dimorph.

I. Modification. Spec. Gew. 1,515 Ries.

Fig. 64.



Aus wässeriger Lösung durch freiwillige Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt.

Triklin pinakoidal.

$$a : b : c = 1{,}3228 : 1 : 0{,}8287;$$
$$\alpha = 90^0\,34',\ \beta = 92^0\,11',\ \gamma = 92^0\,10'.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $d\{101\}$, $r\{\bar{1}01\}$, $q\{011\}$, $\chi\{0\bar{1}1\}$, $o\{111\}$. Prismatisch nach der c-Axe; o tritt nur ganz untergeordnet auf; von den Domen ist meist χ vorherrschend, d sehr schmal, doch kommen auch Krystalle vor, deren Flächen ebenmässig ausgebildet sind wie in Fig. 64.

		Berechnet:	Beobachtet:
$a : d$	$= (100) : (101)$	$= 56^0\,10'$	$56^0\,15'$
$d : c$	$= (101) : (001)$	$31\ 27\frac{1}{2}$	$31\ 27$
$c : r$	$= (001) : (\bar{1}01)$	—	$*32\ 42\frac{1}{2}$
$r : a$	$= (\bar{1}01) : (\bar{1}00)$	—	$*59\ 30$
$a : c$	$= (100) : (001)$	$87\ 47\frac{1}{2}$	$87\ 46$
$c : b$	$= (001) : (010)$	—	$*89\ 21$
$b : q$	$= (010) : (011)$	$49\ 58$	$50\ 0$
$q : c$	$= (011) : (001)$	$39\ 23$	$39\ 22$
$c : \chi$	$= (001) : (0\bar{1}1)$	—	$*39\ 55$
$\chi : b$	$= (0\bar{1}1) : (0\bar{1}0)$	$50\ 44$	$50\ 44$
$a : m$	$= (100) : (110)$	$51\ 25$	$51\ 25$
$m : b$	$= (110) : (010)$	$36\ 24$	$36\ 24$
$a : b$	$= (100) : (010)$	—	$*87\ 49$
$a : \mu$	$= (100) : (1\bar{1}0)$	$54\ 11$	$54\ 11$
$c : o$	$= (001) : (111)$	$45\ 37$	$45\ 34$
$c : m$	$= (001) : (110)$	$88\ 10$	$88\ 11$
$c : m$	$= (001) : (\bar{1}\bar{1}0)$	$91\ 49$	$91\ 47$

II. Modification.

Dargestellt aus heisser wässeriger Lösung zwischen 100° und 40° C.

Die in der warmen Lösung roth aussehenden Krystalle wandelten sich wenige Minuten nach dem Trocknen um und wurden undurchsichtig und

rothgelb, behielten aber ihren Glanz. Werden sie vor der Umwandlung erhitzt, so bleiben sie durchsichtig, wandeln sich aber in eine einfachbrechende Modification um.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}7771 : 1 : 1{,}7820.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $d\{102\}$, $m\{110\}$, $t\{104\}$, $o\{111\}$, $s\{112\}$. Dünntafelig nach $a\{100\}$ oder dickprismatisch nach $\{100\}$ und $\{010\}$, bisweilen Tafeln nach $c\{001\}$ von scheinbar hexagonalem Umrisse. Die Flächen spiegelten trotz des schönen Glanzes infolge zahlreicher Knickungen schlecht.

		Berechnet:	Beobachtet:
$a : d$	$= (100) : (102)$	$= 41^0\ 4'$	$41^0 10'$
$c : r$	$= (001) : (102)$	—	*48 56
$c : o$	$= (001) : (111)$	—	*71 0
$o : o$	$= (111) : (1\bar{1}1)$	70 54	70 20
$c : t$	$= (001) : (104)$	29 51	29 43
$c : s$	$= (001) : (112)$	55 28	55 22
$s : s$	$= (112) : (1\bar{1}2)$	60 44	60 32
$m : m$	$= (110) : (1\bar{1}0)$	75 42	75 45

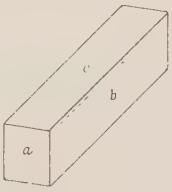
Spaltbarkeit vollkommen nach $c\{001\}$.

Wegen der Analogien mit den übrigen substituirten Ammoniumchloroplatinaten habe ich auch hier wieder zwei Aethylenverbindungen eingefügt, nämlich: Aethylenhexäthyldiphosphonium- und Aethylenhexäthylphosphar-soniumplatinchlorid.

Aethylenhexäthyldiphosphoniumplatinchlorid

$$PtCl_6 > \begin{matrix} P(C_2H_5)_3 \\ C_2H_4 \\ P(C_2H_5)_3 \end{matrix}.$$

Fig. 65.



Dargestellt von A. W. Hofmann.
Beschrieben von Q. Sella, l. c.

Monoklin. $\beta = 97^0 24'$.

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$ (Fig. 65).

		Berechnet:	Beobachtet:
$a : b$	$= (100) : (010)$	$= 90^0\ 0'$	$90^0 3'$
$a : c$	$= (100) : (001)$	82 36	82 36
$c : b$	$= (010) : (001)$	90 0	89 57

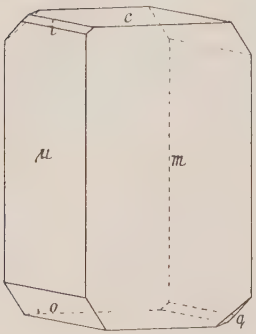
Vollkommene Spaltbarkeit nach $\{100\}$, $\{001\}$, sehr vollkommene nach $\{010\}$. Axenebene $\parallel \{010\}$.

Aethylenhexäthylphospharsoniumplatinchlorid

$$PtCl_6 \begin{matrix} P(C_2H_5)_3 \\ As(C_2H_5)_3 \end{matrix} > C_2H_4.$$

Dargestellt von A. W. Hofmann, beschrieben von Q. Sella, l. c. S. 390 ff.

Fig. 66.



Da die Krystalle dieses Salzes eine Structur besitzen, die der eines regulären Krystalles mit dodekaëdrischer Spaltbarkeit ganz analog ist, habe ich im Folgenden eine entsprechende Aufstellung angenommen. Zwecks näherer Vergleichung sind neben die Winkel dieser Verbindung die correspondirenden des regulären Systems gesetzt.

Triklin pinakoidal.

$$a : b : c = 0{,}8032 : 1 : 0{,}9513;$$
$$\alpha = 90^0\,49', \quad \beta = 91^0\,40\tfrac{1}{2}', \quad \gamma = 91^0\,13'.$$

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $c\{001\}$, $o\{\bar{1}11\}$, $q\{01\bar{1}\}$, $i\{1\bar{1}2\}$ (Fig. 66). Die Krystalle sind prismatisch nach der c-Axe verlängert. Die Combination aller Flächen ist die gleiche wie die bei einem regulären Rhombendodekaëder, an welchem noch Würfel, Oktaëder und das Ikositetraëder $\{211\}$ auftreten, und zwar entweder c, m, μ oder m, μ, c, q oder m, μ, c, q, o oder m, μ, c, q, o, i.

	Berechnet:	Beobachtet:	Winkel des regulären Systems:
$m : \mu = (110) : (1\bar{1}0)$	—	*81°52′	90° 0′
$m : c = (110) : (001)$	—	*88 14	90 0
$\mu : c = (1\bar{1}0) : (001)$	—	*89 9	90 0
$m : i = (110) : (1\bar{1}2)$	83°48′	83 52	90 0
$m : o = (110) : (\bar{1}11)$	84 14	—	90 0
$m : q = (110) : (01\bar{1})$	120 18	—	120 0
$m : q = (\bar{1}10) : (01\bar{1})$	—	*59 42	60 0
$\mu : i = (1\bar{1}0) : (1\bar{1}2)$	53 3	—	54 44
$\mu : o = (1\bar{1}0) : (\bar{1}11)$	34 25	34 28	35 15 52″
$\mu : q = (1\bar{1}0) : (01\bar{1})$	64 4	63 53	60 0
$c : i = (001) : (1\bar{1}2)$	36 6	—	35 15 52
$c : o = (001) : (\bar{1}11)$	123 34	123 38	125 16
$c : o = (00\bar{1}) : (\bar{1}11)$	56 26	—	54 44
$c : q = (001) : (01\bar{1})$	46 54	46 37	45 0
$i : o = (1\bar{1}2) : (\bar{1}11)$	87 29	—	89 59 16
$i : q = (1\bar{1}2) : (01\bar{1})$	36 30	—	30 0
$o : q = (\bar{1}11) : (01\bar{1})$	91 15	—	90 0

Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach $m\{110\}$ und $\mu\{1\bar{1}0\}$.

Gesetzmässige Beziehungen zwischen den untersuchten Salzen.

Die im vorausgehenden Theile beschriebenen zahlreichen Verbindungen der Platinchlorwasserstoffsäure mit den aliphatischen Aminen und Ammoniumbasen bilden durch Substitution des Wasserstoffes des Ammoniums durch die Alkoholradicale CH_3, C_2H_5, C_3H_7 eine fortlaufende chemische Reihe,

innerhalb welcher krystallographische Analogien zu erwarten sind. Allerdings tritt unter der grossen Zahl mannigfaltiger Krystallformen nur eine Gruppe scharf und deutlich hervor. Dieselbe besteht aus jenen Körpern, welche reguläre oder angenähert reguläre Krystallform und vollkommene Spaltbarkeit nach {111}, bezw. {$\bar{1}$11}, oder beiden besitzen. Da alle diese Krystallformen, mögen sie welchem Krystallsysteme auch immer angehören, sowohl in Habitus als Krystallstructur, oder mindestens letzterer, noch deutlich die Aehnlichkeit mit einem regulären, oktaëdrisch spaltenden Krystalle, der gewissermassen das Vorbild dieser verschiedenen Formen genannt werden kann, erkennen lassen, habe ich für diese Gruppe die Bezeichnung »oktaëdrischer Typus« gewählt. Eine genaue und sorgfältige Analyse der übrigen Formen nach Habitus und Spaltbarkeit liess mich weitere drei Typen sicher erkennen, nämlich einen hexaëdrischen, dodekaëdrischen und tetragonalen. Fast sämmtliche beschriebenen Formen sind Glieder eines dieser vier Typen. Bei Aufstellung derselben und Einreihung der einzelnen Glieder habe ich in besonderer Weise, wie oben schon bemerkt, neben den Cohäsionsverhältnissen den Habitus, speciell die Flächencombinationen der nicht regulären Krystalle in ihrer Beziehung zu der eines regulären Krystalles, berücksichtigt. Hierbei ergab sich die Thatsache, dass die beobachteten Formen der meisten nichtregulären Krystalle Analoga der am häufigsten und gewöhnlichsten auftretenden regulären Formen waren, nämlich Hexaïde, Oktaïde, Dodekaïde und Ikositetraïde. In dieser durchgängigen Analogie bietet sich eine schöne Bestätigung der von mir jedesmal getroffenen Einreihung unter einen bestimmten Typus.

Da sich die Substitution des Wasserstoffes in Ammoniak in doppelter Weise vollziehen kann, nämlich entweder durch das gleiche oder durch verschiedene Radicale, sind im Folgenden zweierlei Reihen zu unterscheiden: die Methyl-, Aethyl- und Propylammoniumreihe einerseits, und die der Salze mit verschiedenen Alkoholradicalen andererseits.

Methylaminsalze.

	Oktaëdr. Typus:	Hexaëdr. Typus:	Rhombischer Typus (Pseudotetragonal):
$PtCl_6[NH_4]_2$	Regulär	—	—
$PtCl_6[NH_3.CH_3]_2$	Trigonal, $\alpha = 79^0\,5\frac{1}{2}'$	—	—
$SnCl_6[NH_3.CH_3]_2$	- $\alpha = 81\ 5$	—	—
$IrCl_6[NH_3.CH_3]_2$	- -	—	—
$PtCl_6[NH_2.CH_3.CH_3]_2$	—	$a:b:c = 0{,}9457:1:0{,}9457$; $\beta = 96^0\,40'$[1])	$a:b:c = 0{,}9776:1:1{,}9919$
$PtBr_6[NH_2.CH_3.CH_3]_2$	—	—	$= 0{,}9939:1:1{,}9951$
$SnCl_6[NH_2.CH_3.CH_3]_2$	—	—	$= 1{,}0158:1:1{,}9661$
$IrCl_6[NH_2.CH_3CH_3]_2$	—	—	$= 0{,}9770:1:1{,}9690$

1) Diese monoklinen Elemente würden sich statt der S. 14 oben ergeben, wenn man das Spaltungsprisma als Comb. {100} {001} auffasst.

	Oktaëdr. Typus:	Hexaëdr. Typus:	Rhombischer Typus:
$PtCl_6[NH.CH_3.CH_3.CH_3]_2$	Regulär	Regulär	—
$PtBr_6[NH.CH_3.CH_3.CH_3]_2$	Regulär	Regulär	—
$SnCl_6[NH.CH_3.CH_3.CH_3]_2$	Regulär	—	—
$IrCl_6[NH.CH_3.CH_3.CH_3]_2$	Regulär	—	—
$PtCl_6[N.CH_3.CH_3.CH_3.CH_3]_2$	Regulär	—	—
$PtBr_6[N.CH_3.CH_3.CH_3.CH_3]_2$	Regulär	—	—

Die vorliegende Reihe beginnt mit dem Platinsalmiak und enthält alle Verbindungen, welche sich von ihm durch Substitution je zweier Wasserstoffatome durch das Radical CH_3 herleiten lassen.

Die Krystallformen dieser Methylaminplatinchloride lassen sich nun auf drei scharf von einander getrennte Typen zurückführen, auf einen oktaëdrischen, hexaëdrischen und pseudotetragonalen.

Dem oktaëdrischen Typus gehören an: Platinsalmiak, Methyl-, Trimethyl- und Tetramethylammoniumplatinchlorid. Sämmtliche besitzen Spaltbarkeit nach {111}. Methylaminplatinchlorid krystallisirt zwar trigonal, allein Spaltbarkeit und Winkelverhältnisse lassen seine Ableitung von einem regulären Oktaëder erkennen, wie folgende Winkeltabelle zeigt:

	$(111):(\bar{1}1\bar{1})$	$(11\bar{1}):(1\bar{1}1)$	$(100):(111)$	$(100):(11\bar{1})$
Platinsalmiak	70°31′44″	109°28′16″	54°44′18″	54°44′18″
Methylaminplatinchlorid	74 33	113 10	61 4	56 35

Eine hexaëdrische, reguläre Modification tritt auf bei Trimethylplatinchlorid und -bromid. Beide besitzen nach Topsøe vorzügliche Spaltbarkeit nach dem Hexaëder. Es ist mir nur einmal gelungen, diese Modification zu erhalten; leider verwendete ich die erhaltenen Krystalle zum Umkrystallisiren und erhielt dabei nur mehr die oktaëdrische Modification.

Als morphotropes Derivat dieser regulären hexaëdrischen Modification betrachte ich auch die von Vincent dargestellte und von Hiortdahl beschriebene Modification des Dimethylaminplatinchlorids.

Hiortdahl hielt dieselbe für pseudohexagonal und brachte sie in Verbindung mit Methylaminplatinchlorid, in welch' letzterem er eine der hexagonalen Modification des Kieselfluorammoniums nahestehende Form erblickt. Gegen diese Auffassung sprechen aber ganz entschieden die Cohäsionsverhältnisse des Dimethylaminplatinchlorids, welches vorzügliche Spaltbarkeit nach einem sich 90° nähernden Prisma besitzt. Habitus und Spaltbarkeit weisen auf Zugehörigkeit desselben zu den tetragonalen pseudoregulären Triaminplatinchloriden, als deren Vertreter ich in der folgenden, die Aehnlichkeit der Winkel veranschaulichenden Tabelle das Methyldipropylaminplatinchlorid gewählt habe.

	$(110):(1\bar{1}0)$	$(101):(\bar{1}01)$	$(011):(0\bar{1}1)$	$(101):011)$
Dimethylaminplatinchlorid	96°40′ (Spaltb.)	63°58′	69°0′	46° 2′
Methyldipropylaminplatinchlorid	90 0 (Spaltb.)	66 . 2	66 2	45 19

Diese tetragonalen Triaminplatinchloride lassen sich aber ungezwungen betrachten als Derivate einer regulären hexaëdrischen Modification, wie ich bei Besprechung der Krystallformen dieser Körper darthun werde.

Endlich ist noch eine dritte Modification in der Gruppe der Methylaminplatinchloride vorhanden und zwar bei Dimethylaminplatinchlorid, -bromid, sowie dem analogen Zinn- und Iridiumchlorid.

Lüdecke, Hiortdahl und Topsøe halten dieselbe für pseudoregulär; doch widerspricht dieser Annahme die vollkommene Spaltbarkeit nach einer prismatischen Form, deren Winkel ca. 53° beträgt; ebenso sprechen die regelmässig wiederkehrenden Flächen, welche den Habitus bedingen, durchaus gegen eine Zugehörigkeit zu einer regulären Modification.

Diese Gruppe hat dagegen einen ausgeprägten tetragonalen Charakter. Am deutlichsten erscheint derselbe, sowohl was Habitus, als was Structur und Winkel anlangt, bei Dimethylaminzinnchlorid, zu welchem die übrigen im Verhältnisse der Isomorphie stehen.

Bei Dimethylaminzinnchlorid ist $(001):(011) = 63^0\ 2'$
$(001):(101) \quad 63\ 24$

Die Winkel des Brachy- und Makrodomas mit der Basis differiren also nur um 22′. Die Krystalle nähern sich also bis auf wenige Minuten Unterschied tetragonalen Pyramiden zweiter Stellung mit Basis als Endfläche und mit Prismenflächen erster Stellung.

Beide Domen sind als gleich wichtige Structurflächen gekennzeichnet durch die vollkommene Spaltbarkeit nach {011} und die fast regelmässig auftretende Zwillingsbildung nach {101}. Eine unvollkommene Spaltbarkeit geht nach {001}.

Nun existiren aber unter den von mir beschriebenen Platinverbindungen wirklich tetragonale, obigen in allen durchwegs sehr ähnliche Salze, vor allem Aethylisobutylaminplatinchlorid und -bromid.

Die Aehnlichkeit der Winkel zeigt folgende Tabelle:

	(001):(101)	(001):(011)	(101):(011)
Dimethylaminplatinchlorid	—	$63^0\ 20\frac{1}{2}'$	—
Dimethylaminzinnchlorid	$63^0\ 24'$	63 2	$78^0\ 17'$
Aethylisobutylaminplatinchlorid	66 46	66 46	81 4

Aethylisobutylaminplatinchlorid besitzt sehr vollkommene Spaltbarkeit nach {101} und deutliche bis unvollkommene nach {001}, verhält sich also auch hierin vollkommen wie Dimethylaminzinnchlorid und seine Isomorphen. Auch tritt gewöhnlich bei beiden die gleiche Combination auf, nämlich {101}, {001}, {011}.

Molekularvolumina der Methylaminplatinchloride aus der oktaëdrischen Reihe.

Die Bestimmung der specifischen Gewichte dieser und aller anderen untersuchten Chloroplatinate erfolgte mittelst der Mohr-Westphal'schen

Wage. Als Flüssigkeit wurde Acetylentetrabromid verwendet, welches mit Toluol eingestellt wurde. Die Angaben beziehen sich auf eine Temperatur von 18° C., wenn nichts anderes bemerkt ist.

	Molek.-Gew.:	Spec. Gew.:	Molek.-Vol.:
Ammoniumplatinchlorid	443,58	3,065	144,72
Methylaminplatinchlorid	471,58	2,510	187,88
Trimethylaminplatinchlorid	527,58	2,016	261,65
Tetramethylammoniumplatinchlorid	555,58	1,811	306,73

Mit fortschreitender Methylirung, wobei das Molekulargewicht wächst, fällt das specifische Gewicht stetig, so dass umgekehrt die Molekularvolumina zunehmen müssen.

Topische Axenverhältnisse der Methylaminplatinchloride der oktaëdrischen Reihe.

Die folgenden mit χ, ψ und ω bezeichneten Werthe, welche das Verhältniss der Kanten des Elementarparallelepipeds ausdrücken (bezogen auf eine Substanz mit Molekularvolum 1) erhält man aus den oben angeführten Daten durch Anwendung der Formeln, welche von W. Muthmann (Ztschr. f. Kryst. **22**, 487 ff.), Tutton (**24**, 1 ff.) und Kraus und Mez (**34**, 389 ff. entwickelt wurden.

		Diff.:
Platinsalmiak	$\chi = \psi = \omega = 5{,}2502$	
		5720
Methylaminplatinchlorid	$= 5{,}8222$	
		5741
Trimethylaminplatinchlorid	$= 6{,}3963$	
		3605
Tetramethylammoniumplatinchlorid	$= 6{,}7568$	

Vorstehende Uebersicht über die topischen Axen der in Rede stehenden Körper zeigt deutlich das stetige Wachsthum der Kanten des Elementarparallelepipeds; je mehr Atomgruppen mit zunehmender Methylirung in das Krystallmolekül eintreten, desto grösser wird auch der Raum, den das Molekül des entstehenden Körpers beansprucht.

Ferner ergiebt sich, dass das Anwachsen des Elementarparallelepipeds am grössten ist beim Uebergange vom unsubstituirten Platinsalmiak zu Methylaminplatinchlorid; denn die Differenz zwischen den topischen Axen des Platinsalmiak und des nur zwei Methylgruppen statt $2H$ enthaltenden Methylaminplatinchlorids ist fast ebenso gross, als wie zwischen letzterem und dem vier Methylgruppen mehr enthaltenden Trimethylaminplatinchlorid; ferner ist die Differenz zwischen Tri- und Tetramethylammoniumplatinchlorid etwa $\frac{2}{3}$ der Differenz zwischen Platinsalmiak und Methylaminplatinchlorid. Es bestätigen diese Zahlen, dass die Aenderungen, welche durch Substitution in einem Moleküle hervorgerufen werden, um so grösser sind, je kleiner dasselbe ist.

Leider konnte ich trotz vieler Bemühungen von Dimethylaminplatinchlorid kein oktaëdrisches Glied erhalten. Einigermassen Ersatz für diese

Lücke bietet Aethylaminplatinchlorid. Dasselbe ist chemisch isomer mit ersterem und krystallisirt trigonal mit fast rechtwinkeligen Axen; $\alpha = 90^0\,53'$, spaltet vollkommen nach {111} und gehört also der oktaëdrischen Reihe an. Setzt man dieses ein, so erhält man:

		Diff.:
Methylaminplatinchlorid	$\chi = \psi = \omega = 5{,}8222$	
Aethylaminplatinchlorid	6,0337	2115
Trimethylaminplatinchlorid	6,3963	3626

Wie diese Uebersicht zeigt, fügt sich das Isomere des Dimethylaminplatinchlorids vollständig in die Reihe; seine topischen Axen liegen zwischen denen von Methyl- und Trimethylaminplatinchlorid. Die Differenz zwischen Aethyl- und Trimethylplatinchlorid ist fast die gleiche wie zwischen Trimethyl- und Tetramethylammoniumplatinchlorid, welche letztere 3605 ist.

Aethylaminsalze.

	Oktaëdr. Typus:	Dodekaëdr. Typus:
$PtCl_6[NH_3.C_2H_5]_2$	Trigonal $\alpha = 90^0\,53'$	—
$PtBr_6[NH_3.C_2H_5]_2$	- $\alpha = 93\ 27\frac{1}{2}$	—
$SnCl_6[NH_3.C_2H_5]_2$	- $\alpha = 91\ 58\frac{1}{2}$	—
$PtCl_6[NH_2.C_2H_5.C_2H_5]_2$	—	$a:b:c = 0{,}9270:1:0{,}8575$; $\beta = 93^0\,46'$
$PtBr_6[NH_2.C_2H_5.C_2H_5]_2$	—	0,9304:1:0,8671; $\beta = 94\ 13$
$PtCl_6[NH.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5]_2$	—	1,0028:1:0,9332; $\beta = 99\ 37$
$PtBr_6[NH.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5]_2$	—	0,9902:1:0,9287; $\beta = 101\ 2\frac{1}{2}$
$PtCl_6[NC_2H_5.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5]_2$ [1]	$a:b:c = 0{,}9875:0{,}9348$; $\beta = 90^0\,46'$.	—
	Beim Erwärmen regulär werdend	
$PtCl_6[PC_2H_5.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5]_2$	Regulär	—
$PtCl_6[SbC_2H_5.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5]_2$	Regulär	—

In der Aethylaminreihe treten zwei deutlich und scharf von einander getrennte Typen auf, nämlich ein oktaëdrischer und ein dodekaëdrischer.

Die Ersetzung eines *H*-Atoms im Ammoniak des Platinsalmiaks hat eine Aenderung des Krystallsystems zwar zur Folge, allein die so entstehende Krystallform des Aethylaminplatinchlorids hängt noch auf's innigste zusammen mit der eines regulären Krystalles von oktaëdrischer Structur, was auf's deutlichste hervortritt, wenn man alle Flächen des trigonalen Aethylaminplatinchlorids auf trigonale Axen bezieht. Der Winkel der drei Axen weicht nämlich nur um 53′ ab von 90°. Die Spaltbarkeit nach {111} ist analog der Spaltbarkeit eines regulären oktaëdrischen Krystalles.

Bedeutend stärker ist die Aenderung bei Aethylaminplatinbromid infolge der Einfügung von 6 *Br*-Atomen, gegenüber 6 *Cl*-Atomen.

Der oktaëdrische Typus erscheint nochmals bei Tetraäthylammoniumplatinchlorid. Dasselbe krystallisirt zwar monoklin, aber in Habitus und

1) Topsøe, Wiener Akad. Ber. **73**, II; Ref. Zeitschr. f. Kr. **8**, 268.

Winkeln vollständig analog einer regulären Combination von {100} und {111}. Die Spaltbarkeit nach {111} und {$\bar{1}$11} lässt die oktaëdrische Structur erkennen. Uebrigens wird Tetraäthylammoniumplatinchlorid bei 99½° wirklich einfachbrechend und regulär, wobei es die oktaëdrische Spaltbarkeit behält.

Leider sind von den regulär krystallisirenden, dem Tetraäthylplatinchlorid analogen Phosphonium- und Stiboniumverbindungen die Cohäsionsverhältnisse nicht untersucht worden. Ich habe diese Verbindungen unter die oktaëdrischen vorläufig eingereiht, da für die Zugehörigkeit zu diesem Typus die grösste Wahrscheinlichkeit besteht.

Ausser dem oktaëdrischen tritt in der Aethylamingruppe noch ein ausgesprochen dodekaïdischer Typus auf und zwar bei den Di- und Triäthylaminverbindungen.

Diäthylaminplatinchlorid krystallisirt monoklin. Die von Topsøe beschriebenen Krystalle dieses Salzes bilden ein monoklines Rhombendodekaïd ohne jegliche Combination. An den von mir erhaltenen Krystallen treten noch vollzählig die Flächen des Hexaïds und Oktaïds auf; die gleiche Combination wiederholt sich bei Triäthylaminplatinchlorid. Die Spaltbarkeit geht bei Diäthylaminplatinchlorid nach {110} und {101}, bei Triäthylaminplatinchlorid nach {101} und {$\bar{1}$01}, also bei beiden nach Flächen, die denjenigen eines regulären Rhombendodekaëders analog sind, so dass die Structur dieser Modification zweifellos eine dodekaïdische ist. Die folgende Winkeltabelle lässt die Beziehungen der beiden Salze zum Rhombendodekaëder deutlich erkennen.

	(110):(1$\bar{1}$0)	(101):($\bar{1}$01)	(011):(0$\bar{1}$1)	(101):(011	($\bar{1}$01):(011	(110):(011	($\bar{1}$10):(011
Diäthylamin-platinchlorid	85° 32′	85° 31′	84° 6′	55° 1′	57° 11′	64° 28′	66° 7′
Diäthylamin-platinbromid	85 43	85 57	84 42	55 12	57 37	60 57	66 9½
Triäthylamin-platinchlorid	90 40	84 29	85 13	59 37	54 30	66 43	55 23
Rhombendodekaëder	90 0	90 0	90 0	60 0	60 0	60 0	60 0

Sämmtliche Winkel erscheinen hier als Näherungswerthe an die beiden Winkel eines regulären Rhombendodekaëders, welche 90° und 60° betragen. Sowohl bei Di- als Triäthylaminplatinchlorid besitzen je zwei Hauptzonen fast gleiche Winkel. Bei Diäthylaminplatinchlorid ist

(101) : ($\bar{1}$01) = 85° 31′
(110) : (1$\bar{1}$0) 85 32, während der Winkel in der dritten Hauptzone
(011) : (0$\bar{1}$1) 84 6 ist, also merklich abweicht von 90° und den beiden anderen Winkeln.

Bei Triäthylaminplatinchlorid ist

$(101):(\bar{1}01) = 84^{0}29'$

$(011):(0\bar{1}1)$ 85 13. Beide Winkel stehen einander sehr nahe, der Winkel der dritten Hauptzone weicht von ihnen bedeutend ab, nämlich $(110):(1\bar{1}0) = 90^{0}40'$, nähert sich aber hier sehr 90^{0}.

Molekularvolumina und specifische Gewichte der oktaëdrischen Reihe der Aethylaminplatinchloride.

	Molek.-Gew.:	Spec. Gew.:	Molek.-Vol.:
Platinsalmiak	443,58	3,065	144,72
Aethylaminplatinchlorid	499,58	2,275	219,59
Tetraäthylammoniumplatinchlorid	567,58	1,776	319,58

Auch hier ergiebt sich mit fortschreitender Einfügung von Aethylgruppen eine stetige Abnahme des specifischen Gewichtes und somit Wachsthum des Molekularvolumens.

Topische Axenverhältnisse der oktaëdrischen Reihe der Aethylaminplatinchloride.

	χ	Diff.:	ψ	Diff.:	ω	Diff.:
Ammoniumplatinchlorid	5,2502		5,2502		5,2502	
		7835		7835		7835
Aethylaminplatinchlorid	6,0337		6,0337		6,0337	
		12858		13783		8951
Tetraäthylammoniumplatinchlorid	7,3195		7,4120		6,9288	

Durch die Substitution zweier Wasserstoffatome des Platinsalmiaks durch Aethylradicale haben die drei fast rechtwinkelig aufeinander stehenden Kanten des Elementarparallelepipeds, welche den drei Kanten des Elementarhexaëders von Platinsalmiak gleichwerthig sind, eine sehr bedeutende Verlängerung erfahren. Der Zuwachs gegenüber Ammoniumplatinchlorid beträgt für χ, ψ und ω je 7835. Die Einfügung sechs weiterer Aethylgruppen bedingt in ω eine Aenderung von 8951, bei χ 12858, bei ψ 13783. Diese sechs Aethylgruppen bewirken also in dem schon grossen Molekül des Aethylaminplatinchlorids in einer Richtung, nämlich ω, eine Verlängerung, die nicht viel grösser ist, wie die durch nur zwei Gruppen im Platinsalmiak bewirkte. Auch die Zunahme von χ und ψ ist verhältnissmässig viel geringer als die Differenz zwischen χ und ψ von Ammoniumplatinchlorid und Aethylaminplatinchlorid.

Molekularvolumina und specifische Gewichte der dodekaëdrischen Aethylaminplatinchloride.

	Molek.-Gew.:	Spec. Gew.:	Molek.-Vol.:
Diäthylaminplatinchlorid	555,58	2,03 (Topsøe)	273,68
Triäthylaminplatinchlorid	611,58	1,903	318,69

Wie vorstehende Uebersicht zeigt, ist bei Triäthylaminplatinchlorid durch Einfügung zweier weiterer Aethylgruppen das specifische Gewicht

gegenüber Diäthylaminplatinchlorid gesunken, das Molekularvolumen hat also zugenommen.

Topische Axenverhältnisse der dodekaëdrischen Aethylaminplatinchloride.

	χ	Diff.:	ψ	Diff.:	ω	Diff.:
Diäthylaminplatinchlorid	6,5047		7,0137		6,0143	
		8730		3148		8497
Triäthylaminplatinchlorid	7,3747		7,3555		6,8640	

In der Richtung der krystallographischen Axen a und c ergiebt sich also bei der Triverbindung eine ziemlich gleichmässige Vergrösserung der Entfernung der Centren der Krystallelemente. Auch in der Richtung der b-Axe ist eine bedeutende Zunahme der Entfernung dieser Centren zu constatiren. Immerhin aber ist dieselbe ca. $2\frac{1}{2}$ mal so klein wie in den beiden anderen Richtungen.

Propylaminsalze.

	Oktaëdr. Typus:	Hexaëdr. Typus:	Pseudotetrag.:
$PtCl_6[NH_3.C_3H_7]_2$	Monokl. $a:b:c = 1{,}6536:1:1{,}4135$ $\beta = 104^0 26\frac{1}{2}'$	—	—
$PtCl_6[NH_2.C_3H_7.C_3H_7]_2$	—	—	Monoklin $a:b:c = 1{,}1164:1:2{,}5246$; $\beta = 90^0 14\frac{1}{2}'$
$PtBr_6[NH_2.C_3H_7.C_3H_7]_2$	Monoklin $a:b:c = 1{,}4089:1:0{,}7349$; $\beta = 93^0 24'$	$a:b:c = 1{,}416:1:0{,}6408$ $\beta = 101^0 45'$	
$PtCl_6[NH.C_3H_7.C_3H_7.C_3H_7]_2$	—	Triklin $a:b:c = 1{,}0986:1:0{,}6660$; $\alpha = 84^0 8'$, $\beta = 90^0 44'$, $\gamma = 88^0 35'$	—
$PtCl_6[N(C_3H_7)_4]_2$	—	—	—

Die vorliegenden Krystallformen lassen sich als Derivate dreier Typen betrachten, eines oktaëdrischen, hexaëdrischen und pseudotetragonalen.

Der oktaëdrische Typus erscheint bei Propylaminplatinchlorid und Dipropylaminplatinbromid. Dass Propylaminplatinchlorid in den Winkeln seiner Hauptflächen, die als solche durch die Spaltbarkeit gekennzeichnet sind, sich denen eines regulären Oktaëders nähert, ergiebt die folgende Uebersicht. Als Flächen mehr oder minder guter Spaltbarkeit fand ich $a\{100\}$, $c\{001\}$, $o\{\bar{1}11\}$.

$(100):(001)$	$(\bar{1}00):(\bar{1}11)$	$(\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1)$	$(001):(\bar{1}11)$
$75^0 33\frac{1}{2}'$	$69^0 59'$	$100^0 35'$	$64^0 4'$

Diese Winkel zeigen die Tendenz, von beiden Seiten gegen den Oktaëderwinkel von $70^0 31' 44''$ resp. dessen Supplement zu convergiren. Bei Propylaminzinnchlorid ist der Winkel von $(\bar{1}00):(\bar{1}11) = 70^0 26'$ berechnet und $70^0 32'$ beobachtet, also bis auf $1'$ genau gleich dem Oktaëderwinkel.

Bei Dipropylaminplatinchlorid konnte ich nur Krystalle erhalten, welche einer tetragonalen bezw. pseudotetragonalen Reihe angehören. Dieselben

scheinen die beständigste Krystallform dieser Verbindung zu sein, da sie immer zwischen 0° und 100° C. auftreten.

Diesem Typus gehören von anderen Doppelsalzen an: Dimethylaminplatin und -zinnchlorid, Aethylisobutylaminplatinchlorid und -bromid, sowie Propylisobutyl-, Diisobutyl-, Aethylactivamylamin-, inact. Diamylaminplatinchlorid. In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Winkel einiger dieser Körper zusammengestellt.

	$(101):(\bar{1}01)$	$(101):(10\bar{1})$	$(101):(011)$	$(\bar{1}01):(011)$	$(011):(0\bar{1}1)$
Dimethylaminzinnchlorid	126°48′	53°12′	78°17′	78°17′	126° 4′
Dipropylaminplatinchlorid	132 29½	47 30½	81 22	81 35	136 47
Aethylisobutylaminplatinchlorid	133 32	46 28	81 3	81 3	133 32
Aethylisobutylaminplatinbromid	132 53	47 7	80 48	80 48	132 53

Von diesen vier Verbindungen spaltet Dipropylaminplatinchlorid nach {101} vollkommen, nach {011} sehr deutlich, Aethylisobutylaminplatinchlorid und -bromid sehr vollkommen nach {101}, also auch ebenso nach {011}, da es tetragonal krystallisirt, und Dimethylaminzinnchlorid nach {011} und bildet Zwillinge nach {101}.

Aus dem Gesagten ergiebt sich, dass die Krystalle des Dipropylaminplatinchlorids einer besonderen, krystallographisch deutlich umschriebenen Reihe angehören.

Während bei Dipropylaminplatinchlorid kein Derivat von regulärem Typus erhältlich war, fand ich bei Dipropylaminplatinbromid zwei von regulären Formen sich ableitende Modificationen, eine mit oktaëdrischer und eine mit hexaëdrischer Structur.

Um die Aehnlichkeit der Winkel der oktaëdrischen Modification mit denen eines regulären Oktaëders darzuthun, muss man letzteres als eine rhombische Combination von {110} (dessen längere Diagonale a-Axe) und {101} betrachten. Dann ist:

	$(110):(1\bar{1}0)$	$(110):(101)$	$(\bar{1}10):(\bar{1}01)$	$(101):(\bar{1}01)$
Oktaëder	109°28′16″	70°31′44″	70°31′44″	70°31′44″
Dipropylaminplatinbromid	109 10	73 3	75 4	55 3

In der Prismenzone hat sich also die Oktaëderähnlichkeit fast vollkommen erhalten; auch die Zonen $[110:101]$ und $[\bar{1}10:\bar{1}01]$ haben in ihren Winkeln noch sehr grosse Annäherung an die analogen Winkel eines regulären Oktaëders, dagegen ist die Abweichung in der Zone $[101:\bar{1}01]$ relativ gross. Für oktaëdrische Structur spricht ferner die sehr vollkommene Spaltbarkeit nach {110}, d. h. nach zwei Ebenen, deren Winkel 109°10′. Nach {001} ist die Spaltbarkeit sehr schlecht, besser noch nach {010}. Nach {100} bilden die Krystalle Zwillinge, so dass man versucht sein könnte, diesem Körper auch hexaëdrische Structur zuzuschreiben. Allein die Spaltbarkeit nach {110} ist gegenüber der sehr schlechten nach {001} und der

weniger vollkommenen nach {010} so hervorstechend, dass die oktaëdrische Structur als Grundform angenommen werden muss, um so mehr, da auch {111} die herrschende Form ist.

Hexaëdrische Structur besitzt dagegen die 2. Modification des Dipropylaminplatinbromids, welche ich bei niedriger Temperatur, ca. 0° C., erhielt. Dieselbe steht in sehr naher Beziehung zu der ebenfalls bei gewöhnlicher und noch niedrigeren Temperaturen auftretenden Modification des Tripropylaminplatinchlorids. Um die Aehnlichkeit der Krystallformen beider Körper zu zeigen, habe ich für Tripropylaminplatinchlorid eine dem Dipropylaminplatinbromid analoge Aufstellung gewählt, wobei bei ersterem {100} der gewöhnlichen Aufstellung zu $\{1\bar{1}0\}$, {110} zu {100} etc. wird.

Dipropylaminplatinbromid $a:b:c = 1{,}116 : 1 : 0{,}6108$; $\beta = 101°45'$
Tripropylaminplatinchlorid $1{,}0986 : 1 : 0{,}6660$; $\alpha = 84°8'$, $\beta = 90°41'$, $\gamma = 88°35'$.

Beide besitzen Spaltbarkeit nach {110} resp. $\{1\bar{1}0\}$, Tripropylaminplatinchlorid noch nach einer Fläche, die bei der soeben angewandten Aufstellung als {011} bezeichnet werden muss.

Salze mit verschiedenen Alkoholradicalen.

		Pseudotetragon. Typus:	Hexaëdrischer Typus:
$PtCl_6[NH_2.CH_3.CH_3]_2$	Rhomb.	$a:b:c = 0{,}9776 : 1 : 1{,}9919$	$0{,}9457 : 1 : 0{,}9457$; $\beta = 96°40'$ [1]
$PtBr_6[NH_2.CH_3.CH_3]_2$	-	0,9939 : 1 : 1,9951	—
$IrCl_6[NH_2.CH_3.CH_3]_2$	-	0,9770 : 1 : 1,9690	—
$SnCl_6[NH_2.CH_3.CH_3]_2$	-	0,9844 : 1 : 1,9970	—
$PtCl_6[NH_2.CH_3.C_2H_5]_2$	-	1,1904 : 1 : 1,9452	—
$PtCl_6[NH_2.CH_3.C_3H_7]_2$	-	—	Rhomb. $a:b:c = 1{,}1918 : 1 : 0{,}6817$

Ersetzt man im Dimethylaminplatinchlorid das eine Methylradical durch ein Aethyl- oder Propylradical, so erhält man eine aus drei Gliedern bestehende chemische Reihe, innerhalb welcher krystallographische Beziehungen zum Vorscheine kommen. Dimethylaminplatinchlorid ist dimorph. Es besitzt zwei rhombische Modificationen, von welchen die eine hier als Derivat eines regulären Körpers von hexaëdrischer Structur aufgefasst wird. Zu jeder der beiden Modificationen findet sich unter den Substitutionsproducten ein krystallographisches Analogon.

Die eine Modification, deren Spaltbarkeit nach einem rhombischen Prisma von 53°19′ geht, steht in naher Beziehung zu Methyläthylaminplatinchlorid, welches von Lippitsch (Zeitschr. f. Kryst. **15**, 503) beschrieben wurde. Letzteres besitzt nämlich ebenfalls einen Prismenwinkel von $53°27\frac{1}{2}'$ (Mittel aus den beiden von Lippitsch erhaltenen Werthen). Die a-Axe hat dagegen durch Eintritt von Aethyl an Stelle des Methyl eine Verlängerung

1) S. S. 47 Anmerk.

erfahren. Uebrigens bedarf diese Verbindung einer erneuten Untersuchung, da die von Lippitsch erhaltenen Werthe schlecht miteinander übereinstimmen.

Die 2. Modification des Dimethylaminplatinchlorids steht, wie ich S. 48 ausführte, in naher Beziehung zu den tetragonalen, pseudoregulären trisubstituirten Platinverbindungen, welche eine hexaëdrische Structur besitzen, weshalb auch für diese 2. Modification dieselbe anzunehmen ist. Methylpropylaminplatinchlorid besitzt ebenfalls hexaëdrische Structur. Seine Krystallform ähnelt einem Oktaëder, an welchem zwei gegenüberliegende Ecken durch das Hexaëder abgestumpft sind. Auch in den Winkeln prägt sich noch eine gewisse Aehnlichkeit mit der Combination Oktaëder-Hexaëder aus.

	$(110):(\bar{1}10)$	$(101):(\bar{1}01)$	$(110):(101)$	$(100):(110)$
Methylpropylaminplatinchlorid	80° 0′	63° 58′	69° 23′	50° 0′
Oktaëder	70 0	70 0	70 0	54 44

Von den zwölf Kantenwinkeln des Oktaëders sind also acht weniger und vier stärker von der Aenderung beeinflusst worden. Die Spaltfläche {100} entspricht einer Hexaëderfläche.

Molekularvolumina des hexaëdrischen Dimethyl- und Methylpropylaminplatinchlorids.

	Molek.-Gew.:	Spec. Gew.:	Molek.-Vol.:
Dimethylaminplatinchlorid 2. Mod.	499,58	2,11	236,76
Methylpropylaminplatinchlorid	555,58	1,968	282,30

Hier ergiebt sich wieder Zunahme des Molekularvolumens mit dem Eintritt einer grösseren Gruppe.

	Rhombendodekaëdr. Typus:	Rhomb. Typus:	Oktaëdr. Typus:
$PtCl_6[NH_2.C_2H_5.C_2H_5]_2$	Monoklin $a:b:c = 0{,}9270:1:0{,}8575$; $\beta = 93°46'$	—	—
$PtCl_6[NH_2.C_2H_5.CH_3]_2$	—	Rhombisch $a:b:c = 1{,}1904:1:1{,}9452$	—
$PtCl_6[NH_2.C_2H_5.C_3H_7]_2$	—	—	$a:b:c = 1{,}3287:1:0{,}7080$

Ersetzt man in Diäthylaminplatinchlorid ein Aethylradical durch Methyl oder Propyl, so erhält man drei krystallographisch ganz verschiedene Körper. Dieselben gehören drei verschiedenen Typen an:

Diäthylaminplatinchlorid, wie früher gezeigt, dem rhombendodekaëdrischen,

Aethylmethylaminplatinchlorid einem rhombisch pseudotetragonalen, und

Aethylpropylaminplatinchlorid steht in sehr naher Beziehung zu Dipropylaminplatinbromid, für welch' letzteres ich die Zugehörigkeit zum oktaëdrischen Typus gezeigt habe.

Die folgende Winkeltabelle möge diesen Zusammenhang nochmals erläutern.

	$(110):(1\bar{1}0)$	$(110):(101)$	$(\bar{1}10):(\bar{1}01)$	$(101):(\bar{1}01)$
Aethylpropylaminplatinchlorid	106° 4′	73° 35′	73° 35′	56° 4′
Dipropylaminplatinbromid	109 10	73 3	75 4	55 3
Oktaëder	109 28 16″	70 31 44″	70 31 44″	70 31 44″

Die Spaltbarkeit ist bei beiden organischen Verbindungen eine sehr vollkommene nach {110}, also nach den Oktaëderflächen analogen Flächen.

	Pseudotetrag. Typ.:	Oktaëdr. Typ.:	Hexaëdr. Typus:
$PtCl_6[NH.CH_3.CH_3.H]_2$	$a:b:c = 0{,}9776:1:1{,}9919$	—	$a:b:c = 0{,}9457:1:0{,}9457$; $\beta = 96°40'$ (s. S. 47 Anm.)
$PtCl_6[NH.CH_3.CH_3.CH_3]_2$	—	Regulär	Regulär
$PtCl_6[NH.CH_3.CH_3.C_2H_5]_2$	—	Regulär (oktaëdr.?)	$a:b:c = 0{,}9978:1:0{,}9978$; $\beta = 97°30'$ [1]
$SnCl_6[NH.CH_3.CH_3.C_2H_5]_2$	—	Regulär	—
$PtCl_6.NH.CH_3.CH_3.C_3H_7.NH_2.CH_3.CH_3$	—	Monoklin $a:b:c = 1{,}0504:1:0{,}9909$; $\beta = 95°37'$	—

Diese Reihe beginnt mit Dimethylaminplatinchlorid. Ersetzt man in demselben je ein durch ein Stickstoffatom gebundenes Wasserstoffatom durch ein Methyl-, Aethyl- oder Propylradical, so erhält man eine aus drei Gliedern bestehende Reihe, deren Glieder drei verschiedenen krystallographischen Typen angehören.

Der pseudotetragonale ist vertreten in der 1. Modification des Dimethylaminplatinchlorids, der oktaëdrische Typus erscheint an Trimethylaminplatinchlorid, welches regulär ist und oktaëdrisch vollkommen spaltet; ferner in Dimethyl-dimethylpropylaminplatinchlorid, welches zwar monoklin ist, aber in seinen Winkeln den Winkeln eines regulären Oktaëders sehr nahe steht und auch nach der den Oktaëderflächen analogen Form {111} ziemlich gute Spaltbarkeit besitzt. Dimethypropylaminplatinchlorid selbst konnte ich bis jetzt nicht in brauchbaren Krystallen erhalten, da es überaus grosse Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen besitzt. Vielleicht gehört zur oktaëdrischen Reihe auch Dimethyläthylaminplatinchlorid, von dem ich nur mikroskopische Oktaëder der einen Modification erhielt. Die folgende Winkeltabelle des Dimethyl-dimethylpropylaminplatinchlorids zeigt die Aehnlichkeit seiner Winkel mit den Oktaëderwinkeln.

Dimethyl-dimethylpropyl-aminplatinchlorid	$(111):(1\bar{1}1)$	$(111):(\bar{1}11)$	$(\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1)$	$(111):(11\bar{1})$
	68° 48′	67° 44′	74° 7′	72° 24′

Der hexaëdrische Typus ist vertreten durch die eine Modification des Dimethylaminplatinchlorids, auch durch Trimethylaminplatinchlorid, welches nach Angabe Topsøe's regulär mit hexaëdrischer Spaltbarkeit krystallisirt, ferner durch Dimethyläthylaminplatinchlorid. Letzteres steht einer regu-

1) Diese monoklinen Elemente würden sich statt der S. 29 angeführten ergeben, wenn man das Prisma m als Combination {100} {001} und die Spaltungsebene c als {010} betrachtet.

lären Combination von Würfel und Dodekaëder sehr nahe, wie folgende Tabelle lehrt. Die in der speciellen Beschreibung dieses Salzes als Prismen bezeichneten Flächen werden bei dieser Betrachtungsweise Analoga der Würfelflächen, ebenso Makro- und Brachypinakoid Analoga der verticalen Rhombendodekaëderflächen, und die primären Pyramidenflächen werden Dodekaëderflächen.

	$(110):(1\bar{1}0)$	$(101):(\bar{1}01)$	$011):(0\bar{1}1)$	$101:(011$	$(101):(0\bar{1}1$	$(110):(101$	$(1\bar{1}0):(101)$
Rhombendodekaëder	90°	90°	90°	60°	60°	60°	60°
	$100):(010)$	$(111):(\bar{1}\bar{1}1)$	$\bar{1}11):(1\bar{1}1$	$(111):(\bar{1}11$	$(111):(1\bar{1}1$	$(010):(114$	$100):(111)$
Dimethyläthyl-aminplatinchlor.	90°	90°16′	90°16′	64°32′	55°58′	62°1′	57°44′

Die ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach {001} deutet auf hexaëdrische Structur.

Molekularvolumina von Dimethyl-dimethylpropylaminplatinchlorid und Trimethylaminplatinchlorid.

	Molek.-Gew.:	Spec. Gew.:	Molek.-Vol.:
Trimethylaminplatinchlorid	527,58	2,015	261,65
Dimethyl-dimethylpropylaminplatinchlorid	541,58	2,044	264,96

Auch hier zeigt sich wieder die Thatsache, dass mit Zunahme des Molekulargewichtes, welche Zunahme durch die Einführung von mehreren und grösseren Radicalen bedingt ist, auch das Molekularvolum wächst.

Topische Axen.

	χ	Diff.:	ψ	Diff.:	ω	Diff.:
Trimethylaminplatinchlorid	6,3963		6,3963		6,3963	
		2709		—484		—1062
Dimethyl-dimethylpropylaminplatinchlorid	6,6672		6,3479		6,2901	

In der Richtung der *a*-Axe haben sich die Centren der Krystallmoleküle sehr bedeutend von einander entfernt bei Dimethyl-dimethylpropylaminplatinchlorid im Vergleich mit Trimethylaminplatinchlorid, in der Richtung *b* und *c* hat die Entfernung abgenommen, verhältnissmässig wenig in der Richtung der *b*-Axe, mehr aber in der Richtung der *c*-Axe.

Molekularvolumina und specifische Gewichte von Dimethylaminplatinchlorid und Dimethyläthylaminplatinchlorid.

	Molek.-Gew.:	Spec. Gew.:	Molek.-Vol.:
Dimethylaminplatinchlorid	499,58	2,11	236,76
Dimethyläthylaminplatinchlorid	555,58	1,986	279,70

Topische Axen.

	χ	Diff.:	ψ	Diff.:	ω	Diff.:
Dimethylaminplatinchlorid	6,0860		6,0860		6,4354	
		4967		4967		2858
Dimethyläthylaminplatinchlorid	6,5827		6,5827		6,7212	

	Hexaëdr. Typus:	Dodekaëdr. Typus:
$PtCl_6[NH.CH_3.C_2H_5.CH_3]_2$	Rhomb. $a:b:c = 0{,}9978:1:0{,}9978$; $\beta = 97^0 30'$ (s. S. 58 Anm.)	—
$PtCl_6[NH.CH_3.C_2H_5.C_2H_5]_2$	—	Monokl. $a:b:c = 0{,}9060:1:0{,}8457$; $\beta = 98^0 51\frac{1}{2}'$
$PtCl_6[NH.CH_3.C_2H_5.C_3H_7]_2$	Tetragonal $a:c = 1:0{,}9149$	—

In dieser Reihe ist das eine Methylradical des Dimethyläthylaminplatinchlorids successive durch Aethyl und Propyl ersetzt. Die so entstehenden Verbindungen sind durchwegs morphotrope Derivate regulärer Formen und gehören dem hexaëdrischen und dodekaëdrischen Typus an. Die Zugehörigkeit des Dimethyläthylaminplatinchlorids zum hexaëdrischen Typus ist im vorigen Abschnitte behandelt worden. Aethylmethylpropylaminplatinchlorid ist tetragonal, spaltet gut nach {100}. Seine Flächen repräsentiren die Combination eines pseudoregulären Dodekaëders mit Würfel und Ikositetraëder {211}.

	$(101):(\bar{1}01)$	$(101):(011)$	$(112):(\bar{1}\bar{1}2)$
Aethylmethylpropylaminplatinchlorid	$84^0 55'$	$57^0 1'$	$65^0 48'$
Rhombendodekaëder	90 0	60 0	70 31 46′

Wie aus dieser Uebersicht hervorgeht, zeigt Aethylmethylpropylaminplatinchlorid in den Winkeln seiner Formen durchwegs grosse Annäherung an die Winkel der analogen Formen eines regulären Krystalles der Combination Würfel, Dodekaëder und Ikositetraëder. Diese Winkelähnlichkeit und das Auftreten der einfachsten Formen, welche auch im regulären Systeme zu den einfachsten gehören, weisen auf pseudoreguläre Structur hin und zwar zufolge der Spaltbarkeit nach {100} auf hexaëdrische.

Diäthylmethylaminplatinchlorid gehört dem dodekaëdrischen Typus an. Die Combination seiner Flächen ist ein monoklines Dodekaïd, dessen Winkel denen eines regulären Dodekaëders sich durchwegs nähern.

$(110):(1\bar{1}0)$	$(011):(0\bar{1}1)$	$(101):(\bar{1}01)$	$(101):(011)$	$(\bar{1}01):(011)$	$(110):(101)$	$(\bar{1}10):(\bar{1}01)$
$83^0 40'$	$79^0 46'$	$86^0 1'$	$58^0 32'$	$53^0 20'$	$56^0 28'$	$62^0 31'$

Die Spaltbarkeit geht nach {110}, also nach einer rhombendodekaëdrischen Form.

Molekularvolumina und specifische Gewichte der hexaëdrischen Dimethyläthylamin- und Methyläthylpropylaminplatinchloride.

	Molek.-Gew.:	Spec. Gew.:	Molek.-Vol.:
Dimethyläthylaminplatinchlorid	555,58	1,986	279,70
Methyläthylpropylaminplatinchlorid	611,58	1,882	324,96

Topische Axen.

	χ	Diff.:	ψ	Diff.:	ω	Diff.:
Dimethyläthylaminplatinchlorid	6,5827		6,7212		6,7212	
		4991		4991		—2421
Methyläthylpropylaminplatinchlorid	7,0818		7,0818		6,4791	

Die Ersetzung eines Methyls im Dimethyläthylaminplatinchlorid durch Propyl hat ein starkes Anwachsen der Entfernung der Centren der Krystallmoleküle im Elementarparallepiped nach den zwei gleichen Richtungen χ und ψ, welche den zwei horizontalen Würfelkanten entsprechen, im Gefolge. Die Höhe des Parallelepipeds hat aber bedeutend abgenommen und zwar fast um die Hälfte des Zuwachses nach den beiden anderen Richtungen.

	Hexaëdr. Typus:	Oktaëdr. Typus:
$PtCl_6[NH.CH_3.C_3H_7.H]_2$	Rhomb. $(a:b:c = 1{,}1918:1:0{,}6817)$	—
$PtCl_6[NH_2.CH_3.CH_3.NH.CH_3.CH_3.C_3H_7]_2$	—	Monokl. $1{,}0504:1:0{,}9909;\ \beta = 95°37$
$PtCl_6[NH.CH_3.C_3H_7.C_2H_5]_2$	Tetrag. $a:c = 1:0{,}9149$	—
$PtCl_6[NH.CH_3.C_3H_7.C_3H_7]_2$	Tetrag. $a:c = 1:0{,}9190$	—

Wird im Methylpropylaminplatinchlorid ein Wasserstoffatom von jeder Ammoniumgruppe durch Methyl, Aethyl oder Propyl substituirt, so entsteht eine chemische Reihe, von deren Gliedern zwei krystallographische Typen bekannt sind. Methylpropyläthylamin- und Methyldipropylaminplatinchlorid ähneln noch dem Ausgangsgliede, nämlich Methylpropylaminplatinchlorid, besitzen aber höhere Symmetrie und lassen die Aehnlichkeit mit einer regulären Combination von Hexaëder, Dodekaëder und Ikositetraëder wohl erkennen. Dimethylpropylaminplatinchlorid konnte ich bisher in messbaren Krystallen nicht erhalten. Ersatz hierfür bietet Dimethyl-dimethylpropylaminplatinchlorid, welches der Substitution der einen Ammoniumgruppe zufolge in diese chemische Reihe gehört. Es krystallisirt monoklin, ist aber in seinen Winkeln sehr ähnlich einem regulären Oktaëder; die Spaltbarkeit nach {111} lässt die oktaëdrische Structur erkennen.

Molekularvolumina und specifische Gewichte der hexaëdrischen Reihe.

	Molek.-Gew.:	Spec. Gew.:	Molek.-Vol.:
Methylpropylaminplatinchlorid	555,58	1,968	282,30
Methyläthylpropylaminplatinchlorid	611,58	1,882	324,96
Methyldipropylaminplatinchlorid	639,58	1,735	368,58

Topische Axen.

	χ	Diff.:	ψ	Diff.:	ω	Diff.:
Methylpropylaminplatinchlorid	6,3740		6,3740		7,0550	
				7078		—5759
Methyläthylpropylaminplatinchlorid	7,0818		7,0818		6,4791	
		2902		2902		2959
Methyldipropylaminplatinchlorid	7,3720		7,3720		6,7750	

Eigenthümlich ist das ganz gleichmässige Wachsen von χ, ψ und ω bei Methyldipropylaminplatinchlorid gegenüber Methyläthylpropylaminplatinchlorid. Wie später sich ergeben wird, erfährt bei diesen trisubstituirten tetragonalen pseudohexaëdrischen Chloroplatinaten ω die kleinste Verän-

derung, so dass die Differenz für ω zwischen Methyldipropylaminplatinchlorid und Aethyldipropylaminplatinchlorid 638, zwischen letzterem und Tripropylaminplatinchlorid nur 339 beträgt. Dagegen ist die Differenz zwischen Methyläthylpropylamin- und Methyldipropylaminplatinchlorid 2959 für ω und 2902 für χ und ψ. Da Methyläthylpropylaminplatinchlorid in seinen Winkeln und im Axenverhältnisse den übrigen tetragonalen so nahe steht, muss dieses ganz abweichende Verhalten seiner topischen Axen seinen Grund in der Structur haben. In der That weicht dieses Salz in seinen Cohäsionsverhältnissen bedeutend von den übrigen tetragonalen Krystallen ab. Während diese sehr vollkommene Spaltbarkeit nach {100} besitzen, ist die Spaltbarkeit nach {100} bei Methylpropyläthylaminplatinchlorid weniger vollkommen.

	Hexaëdrischer Typus:	
$PtCl_6[NH.CH_3.C_2H_5.C_3H_7]_2$	Tetrag. $a:c = 1:0{,}9149$	—
$PtCl_6[NH.C_2H_5.C_2H_5.C_3H_7]_2$	—	Monokl. $a:b:c = 0{,}7612:1:0{,}52006$; $\beta = 102^0 31'$
$PtCl_6[NH.C_3H_7.C_2H_5.C_3H_7]_2$	Tetrag. $a:c = 1:0{,}9094$	—

Ersetzt man im Methyläthylpropylaminplatinchlorid die Methylgruppe abwechselnd durch Aethyl oder Propyl, so erhält man Methyläthylpropylamin- und Aethyldipropylaminplatinchlorid, welche beide dem hexaëdrischen Typus angehören. Ueber die Stellung von Diäthylpropylaminplatinchlorid kann ich noch nichts Abschliessendes angeben. Nimmt man {$\bar{2}01$} als {$\bar{1}00$} und {$\bar{1}10$} als {$\bar{1}11$}, so hat man: $(111):(1\bar{1}1) = 73^0 14'$ und $(\bar{1}00)(111) = 52^0 16'$. Beide Winkel erinnern sehr an die analogen Winkel der Combination eines regulären Oktaëders mit Hexaëder. Man könnte darnach die Krystalle als zur oktaëdrischen Modification gehörig betrachten, da die Spaltbarkeit sehr vollkommen nach der prismatischen Form, deren Winkel $73^0 14'$ ist, geht. Allein von den drei immer wiederkehrenden Flächen ist die dritte, welche in der Beschreibung als {001} genommen ist und auch bei oktaëdrischer Stellung {001} würde, in ihren Winkeln zu $(\bar{1}00)$ und $(\bar{1}11)$ gar nicht übereinstimmend mit den analogen regulären.

Molekularvolumina und specifische Gewichte der hexaëdrischen Modification.

	Molek.-Gew.:	Spec. Gew.:	Molek.-Vol.:
Methyläthylpropylaminplatinchlorid	611,58	1,882	324,96
Aethyldipropylaminplatinchlorid	667,58	1,726	386,73

Topische Axen.

	χ	Diff.:	ψ	Diff.:	ω	Diff.:
Methyläthylpropylaminplatinchlorid	7,0818		7,0818		6,4791	
		4384		4384		3597
Aethyldipropylaminplatinchlorid	7,5202		7,5202		6,8388	

Das Molekularvolum hat bei Aethyldipropylaminplatinchlorid eine bedeutende Zunahme erfahren gegenüber dem von Methyläthylpropylaminplatinchlorid; demzufolge müssen auch die topischen Axen bedeutend wachsen; am grössten ist es in den Richtungen χ und ψ, geringer, aber doch noch sehr bedeutend, in der Richtung ω.

	Dodekaëdrischer Typus:	
$PtCl_6[NC_2H_5.C_2H_5.H.H]_2$	Monokl. $a:b:c = 0{,}9270:1:0{,}8575$; $\beta = 93^0 46'$	—
$PtCl_6[NC_2H_5.C_2H_5.CH_3.H]_2$	- $a:b:c = 0{,}9060:1:0{,}8457$; $\beta = 98^0 51\frac{1}{2}'$	Monokl. $a:b:c = 0{,}7301:1:0{,}5426$; $\beta = 91^0 59'$
$PtCl_6[NC_2H_5.C_2H_5.C_2H_5.H]_2$	- $a:b:c = 1{,}0028:1:0{,}9322$; $\beta = 99^0 37'$	— .
$PtCl_6[NC_2H_5.C_2H_5.C_3H_7.H]_2$	—	Monokl. $a:b:c = 0{,}7612:1:0{,}52006$; $\beta = 102^0 31'$

Ersetzt man in Diäthylaminplatinchlorid von den zwei Wasserstoffatomen eines jeden Ammoniums immer einen durch Methyl, Aethyl oder Propyl, so erhält man obige Reihe. Sämmtliche Verbindungen krystallisiren monoklin; drei derselben, nämlich Diäthylamin-, Diäthylmethylamin- und Triäthylaminplatinchlorid, zeigen aber eine grosse Aehnlichkeit in Winkeln, Spaltbarkeit und Habitus mit einem regulären Dodekaëder.

Diäthylmethylaminplatinchlorid ist dimorph. Die 2. Modification zeigt in ihrem Axenverhältnisse und Winkeln Aehnlichkeit mit Diäthylpropylaminplatinchlorid, von welchem die dodekaëdrische Modification nicht bekannt ist. Leider ist von Hiortdahl, der erstere beschrieben hat, keine Angabe über Spaltbarkeit gemacht worden. Ueber seine Stellung und Verhältniss zu einer regulären Modification kann ich darum wie bei Diäthylaminplatinchlorid nicht urtheilen.

Molekularvolumina und specifische Gewichte der dodekaëdrischen Modification.

	Molek.-Gew.:	Spec. Gew.:	Molek.-Vol.:
Diäthylaminplatinchlorid	555,58	2,03	273,68
Diäthylmethylaminplatinchlorid	583,58	1,968	296,49
Triäthylaminplatinchlorid	611,58	1,903	318,69

Mit steigendem Molekulargewichte sinkt auch hier das specifische Gewicht und wächst dementsprechend das Molekularvolum.

Topische Axen.

	χ	Diff.:	ψ	Diff.:	ω	Diff.:
Diäthylaminplatinchlorid	6,5017		7,0137		6,0143	
		1271		3029		1734
Diäthylmethylaminplatinchlorid	6,6288		7,3166		6,1877	
		4097		2979		3351
Triäthylaminplatinchlorid	7,0385		7,0187		6,5428	

	Oktaëdr. Typus:	Hexaëdr. Typus:	Tetragon. Typus:
$PtCl_6[NH.C_3H_7.C_3H_7.H]_2$	—	—	Monoklin $a:b:c = 1{,}1164:1:2{,}5246$; $\beta = 90^0 14\frac{1}{2}'$
$PtBr_6[NH.C_3H_7.C_3H_7.H]_2$	Monoklin $a:b:c = 1{,}4089:1:0{,}7349$ $\beta = 93^0 24'$	Monoklin $a:b:c = 1{,}116:1:0{,}6108$ $\beta = 101^0 45'$	—
$PtCl_6[NH.C_3H_7.C_3H_7.CH_3]_2$	—	Tetrag. $a:c = 1:0{,}9190$ $(1:0{,}6498)$	—
$PtCl_6[NH.C_3H_7.C_3H_7.C_2H_5]_2$	—	Tetrag. $a:c = 1:0{,}9094$ $(1:0{,}6430)$	—
$PtCl_6[NH.C_3H_7.C_3H_7.C_3H_7]_2$	—	Triklin $a:b:c = 1{,}1753:1:0{,}94608$ $\alpha = 86^0 35'$, $\beta = 94^0 46\frac{1}{2}'$, $\gamma = 83^0 54'$ $(a:b:c = 1{,}0986:1:0{,}6660$ $\alpha = 84^0 8'$, $\beta = 90^0 40\frac{1}{2}'$, $\gamma = 88^0 35')$	—

Die Reihe beginnt mit Dipropylaminplatinchlorid; in den folgenden Gliedern ist statt des einen Wasserstoffatoms jeder Ammoniumgruppe Methyl, Aethyl oder Propyl eingetreten. Es treten hier drei verschiedene krystallographische Typen auf. Dieselben sind schon im Vorhergehenden näher besprochen worden. Es erübrigt hier nur noch die Zugehörigkeit von Dipropylaminplatinbromid und Tripropylaminplatinchlorid zum hexaëdrischen Typus zu erörtern. Dieser Typus prägt sich besonders deutlich aus in Methyldipropylamin- und Aethyldipropylaminplatinchlorid. Um Gleichheit der Indices mit Dipropylaminplatinbromid II. Mod. zu erzielen, habe ich in der folgenden Winkeltabelle die Indices gewählt, wie sie einer Auffassung der tetragonalen Spaltungsprismen als Prismen erster Art entsprechen. Die dieser Aufstellung entsprechenden Axenverhältnisse sind in obiger Uebersicht der Axenverhältnisse in Klammer unter das hexaëdrische Axenverhältniss gesetzt.

	$(110):(1\bar{1}0)$	$(011):001$	$101:001$	$111:111)$	$(\bar{1}11):\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$101):111)$	$011):111)$
Dipropylamin-platinbromid II. M.	95° 4′	30° 53′	—	52° 4′	59° 48′	26° 2′	—
Methyldipropyl-aminplatinchl.	90 0	33 1	33° 1′	57 10	57 10	28 35	28° 35′
Aethyldipropyl-aminplatinchl.	90 0	32 44½	32 44½	56 48	56 48	28 24	28 24
Tripropylamin-platinchlorid	96 28	33 33	29 24	—	—	29 44	26 31

Sämmtliche hier aufgezählte Verbindungen besitzen sehr vollkommene Spaltbarkeit nach einer rechtwinkeligen, bezw. angenähert rechtwinkeligen prismatischen Form. Der Charakter der Doppelbrechung ist bei sämmtlichen +.

Molekularvolumina und specifische Gewichte der hexaëdrischen Reihe.

	Molek.-Gew.:	Spec. Gew.:	Molek.-Vol.:
Methyldipropylaminplatinchlorid	639,58	1,735	368,58
Aethyldipropylaminplatinchlorid	667,58	1,726	386,73
Tripropylaminplatinchlorid	695,58	1,649	421,81

Topische Axen.

	χ	Diff.:	ψ	Diff.:	ω	Diff.:
Methyldipropylaminplatinchlorid	7,3720		7,3720		6,7750	
		1482		1482		638
Aethyldipropylaminplatinchlorid	7,5202		7,5202		6,8388	
		10176		—2559		339
Tripropylaminplatinchlorid	8,5378		7,2643		6,8727	

Mit steigendem Molekulargewicht wird die Entfernung der Centren der Krystallelemente längs der c-Axe nur wenig geändert, sehr stark aber in den Richtungen a und b. In der durch a und b bestimmten Ebene scheint also bei dieser Gruppe die Einlagerung neuer Radicale vor sich gegangen zu sein, besonders bei Tripropylaminplatinchlorid.

Uebersicht.

In der Uebersicht auf S. 66 sind nur die Platinchloridverbindungen aufgeführt, wenn die Bromid- und Zinnchloridverbindungen der gleichen Modification angehören. Andernfalls sind auch letztere einbezogen.

Aus dieser Uebersicht ergeben sich einige bemerkenswerthe Thatsachen. Die Chloroplatinate der drei niedersten primären Amine zeigen in ihren Krystallformen noch mehr oder weniger grosse Aehnlichkeit mit der Muttersubstanz, dem regulären, oktaëdrisch spaltenden Platinsalmiak, wenn auch die Abänderungen in verschiedener Weise vor sich gegangen sind. Dagegen ist bei den Krystallformen der secundären Amine der oktaëdrische Typus der Ausgangssubstanz fast ganz verloren gegangen. Nur zwei Verbindungen, Dipropylaminplatinbromid und Aethylpropylaminplatinchlorid, zeigen in ihren schon bedeutend abgeänderten Formen noch deutliche Beziehung zu einem regulären, oktaëdrisch spaltenden Krystalle. Dagegen tritt in dieser Gruppe und auf dieselbe ausschliesslich beschränkt, ein anderer wohlcharakterisirter tetragonaler Typus auf, der schon am niedersten Gliede, dem Dimethylaminplatinchlorid, sehr deutlich erscheint. Mit wachsender Zahl der in's Molekül eintretenden Kohlenstoffatome macht sich ein starkes Anwachsen der c-Axe gegenüber a und b bemerklich. Das Verhältniss von a und b wird nur wenig von der chemischen Veränderung beeinflusst. Bei den Gliedern mit höherem Kohlenstoffgehalte, also mit grösserem Molekül, wird auch die Aenderung der c-Axe geringer, wie sich aus Vergleichung von Aethylisobutylaminplatinchlorid und Dimethylaminplatinchlorid einerseits und Aethylisobutylaminplatinchlorid und den übrigen höheren Gliedern dieser Reihe andererseits ergiebt. Auch der hexaëdrische Typus ist unter den secundären Aminen nur mit zwei Gliedern vertreten, dem Dimethylaminplatinchlorid 2. Mod. und Methylpropylaminplatinchlorid. Ueber das eigenthümliche Verhalten von Diäthylaminplatinchlorid, das allein von allen secundären Aminen dem rhombendodekaëdrischen Typus angehört, wird weiter unten

	Oktaëdrischer Typus:	Hexaëdrischer Typus:	Rhombendodekaëdr. Typus:	Tetragonaler Typus:
Methylaminplatinchlorid	Trigonal $\alpha = 79^0\ 5\frac{1}{2}'$	—	—	—
Aethylaminplatinchlorid	- $\alpha = 90\ 53'$	—	—	—
Propylaminplatinchlorid	Monokl. $a:b:c$=1,6536:1:1,4135; β=104°26½′	—	—	—
Dimethylaminplatinchlorid	—	Rhomb. $a:b:c$=1,1124:1:0,6909	—	Rhomb. $a:b:c$=0,9776:1:1,9919
Aethylmethylaminplatinchl.	—	—	—	- $a:b:c$=1,1904:1:1,9452 (B) =1,268 :1:2,0702 (A.
Diäthylaminplatinchlorid	—	—	Monokl. $a:b:c$=0,9270:1:0,8575; β=93°46′	—
Methylpropylaminplatinchlorid	—	Rhomb. $a:b:c$=1,1918:1:0,6817	—	—
Aethylpropylaminplatinchlorid	Rhomb. $a:b:c$=1,3287:1:0,7080	—	—	—
Dipropylaminplatinchlorid	—	—	—	Monokl. $a:b:c$=1,1164:1:2,5246;
Dipropylaminplatinbromid	Monokl. $a:b:c$=1,4089:1:0,7349; β=93°24′	Monokl. $a:b:c$=1,116:1:0,6108; β=104°45′	—	— β=90°14½′
Aethylisobutylaminplatinchlorid	—	—	—	Tetragon. $a:c$=1:2,3285
Aethylactivamylaminplatinchlorid	—	—	—	Mkl. $a:b:c$=1,0456:1:2,4393; β=90°14′
Propylisobutylaminplatinchlorid	—	—	—	- $a:b:c$=1,0954:1:2,6047; β=90 16
Inactives Diamylaminplatinchlorid	—	—	—	Monokl. m. sehr ähnl. Wink. wie d. vor.
Trimethylaminplatinchlorid	Regulär	Regulär	—	—
Dimethyläthylaminplatinchlorid	Regulär?	Rhomb. $a:b:c$=0,8790:1:0,6670	—	—
Dimethyläthylaminzinnchlorid	Regulär	—	—	—
Methyldiäthylaminplatinchlorid	—	—	Monokl. $a:b:c$=0,9060:1:0,8457; β=98°51½′	—
Dimethyl-dimethylpropylaminplatinchl.	Mkl. $a:b:c$=1,0504:1:0,9909;	—	—	—
Methyläthylpropylaminplatinchl.	— β=95°37′	Tetrag. $a:c$=1:9149	—	
Triäthylaminplatinchlorid	—	—	Monokl. $a:b:c$=1,0028:1:0,9322; β=99°37′	—
Aethylenteträthylphosphaminplatinchl.	—	—	- $a:b:c$=0,9986:1:0,9934; β=93° 8′	—
Methyldipropylaminplatinchlorid	—	Tetrag. $a:c$=1:0,9190	—	—
Aethyldipropylaminplatinchlorid		- $a:c$=1:0,9094	—	
Tripropylaminplatinchlorid	—	Trikl. $a:b:c$=1,1753:1:0,94608 α=86°35′, β=94°46½′, γ=83°54′		
Aethylpropylisobutylaminplatinchl.	—	Tetrag. $a:c$=1:0,91705	—	—
Aethyldiisobutylaminplatinchlorid	—	Monokl. $a:b:c$=1,0490:1:0,6237; β=91°40′	—	—
Tetramethylammoniumplatinchl.	Regulär	—	—	—
Tetraäthylammoniumplatinchl.	Mkl. $a:b:c$=0,9875:1:0,9348; β=90°46′ und regulär beim Erwärmen	—	—	—
Tetrapropylammoniumplatinchl.	triklin (I. Mod.)	rhomb. (II. Mod.)	—	—
Aethylenhexäthyldiphosphoniumplatinchl.	—	Monoklin, sehr hexaëderähnlich spaltend		—
Aethylenhexäthylphospharsoniumplatinchl.	—	—	Trikl. $a:b:c$=0,8032:1:0,9513 α=90°49′, β=91°40′, γ=91°15′	—
Aethyltrimethylammoniumplatinchl.	Regulär	—	—	—
Dimethyldiäthylammoniumplatinchl.	Tetrag. $a:c$=1:1,0875	—	—	—
Methyltriäthylammoniumplatinchl.	- $a:c$=1:1,0408	—	—	—

bei Besprechung der Krystallformen der Chloroplatinate der tertiären Amine die Rede sein.

Bei den tertiären Aminen ist der oktaëdrische Typus relativ zahlreicher vertreten, nämlich an Trimethylaminplatinchlorid, Dimethyl-dimethylpropylaminplatinchlorid, Dimethyläthylaminzinnchlorid und höchst wahrscheinlich auch am analogen Platinchloridsalze. Dabei ist die Symmetrie dieser Verbindungen eine sehr hohe, wie die der Muttersubstanz; auch das gemischte Salz Dimethyl-dimethylpropylaminplatinchlorid nähert sich bedeutend dem regulären Systeme. Diese Tendenz nach hoher Symmetrie mit grosser Annäherung an reguläre Symmetrie giebt sich auch im hexaëdrischen Typus kund, welchem die grosse Mehrzahl der tertiären Amine angehört. Auch im rhombendodekaëdrischen Typus macht sich das Streben nach Annäherung an das reguläre System besonders deutlich geltend bei Aethylenteträthylphosphaminplatinchlorid. Uebrigens ist letzterer Typus ausschliesslich beschränkt auf Amine, in welchen die überwiegende Mehrzahl der Alkoholradicale C_2H_5-Radicale sind, nämlich bei Diäthylamin-, Triäthylamin-, Diäthylmethylamin-, Aethylenteträthylphosphamin- und Aethylenhexäthylphospharsoniumplatinchlorid. Auch bei Teträthylammoniumplatinchlorid, welches dem oktaëdrischen Typus angehört, macht sich die Tendenz der Aethylradicale nach dodekaëdrischer Structur noch sehr lebhaft bemerkbar durch die ausgezeichnete, die Krystallindividuen bis in die kleinsten mikroskopischen Partien beherrschende Zwillingslamellirung nach Dodekaïdflächen.

Die an den Krystallformen der tertiären Amine ersichtliche Bevorzugung hochsymmetrischer Krystallsysteme dürfte wohl im Zusammenhange stehen mit der relativ grossen Homogenität des chemischen Moleküls dieser Körper, in welchen sechs Alkoholradicalen nur zwei unvertretene Wasserstoffatome gegenüberstehen. Wenn für diese beiden letzten *H*-Atome ebenfalls noch Alkoholradicale eintreten, wird das Molekül noch mehr gleichartig und die Krystallformen dieser so entstehenden quartären Amine erreichen in ihrer grossen Mehrzahl die gleiche Höhe der Symmetrie wie Platinsalmiak, in welchem statt der Alkoholradicale acht gleiche *H*-Atome auftreten. Die hauptsächlichste Aenderung in krystallographischer Hinsicht besteht bei diesen höchst substituirten Körpern gegenüber Platinsalmiak lediglich in der durch Eintritt so vieler Atomgruppen in das Molekül hervorgerufenen Verlängerung der Kanten des Elementaroktaëders. Auch die nicht regulär, sondern tetragonal krystallisirenden Verbindungen von Dimethyldiäthyl- und Methyltriäthylaminplatinchlorid nähern sich sehr bedeutend dem regulären Systeme.

Zum Schlusse spreche ich Hrn. Prof. P. v. Groth, unter dessen Leitung vorliegende Untersuchung entstand, sowie Hrn. J. A. Le Bel in Paris, für ihre Bemühungen den geziemenden Dank aus.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.